

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1978 . N° 137

THÈSE

présentée

à l'Université Claude Bernard - Faculté de Pharmacie

et soutenue publiquement le 24 Mars 1978

pour obtenir le grade de Docteur d'Etat es Sciences Pharmaceutiques

par

ARTHAUD-RICHTER Yvette

née le 28 Novembre 1949

à CANNES (Alpes-Maritimes)

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PARTICULES
ATMOSPHERIQUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
ANALYTIQUE A TRANSMISSION.
APPLICATION A LA RECHERCHE DE L'AMIANTE**

JURY

M. le Professeur Paul CHAMBON

M. le Professeur Maurice CARRAZ

M. le Professeur Henri COLLET

M. le Professeur Guy PROST

M. VAILLE, Inspecteur Général de la Santé Publique

M. le Docteur Jean-Alexis GRIMAUD

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1981 - 1982

THÈSE

présentée

à l'Université Claude Bernard, Faculté de Pharmacie

et soutenue publiquement le 24 Mars 1982

pour obtenir le grade de Docteur d'État en Sciences Pharmaceutiques

par

ARTHAUD-BUCHTER Yvette

née le 25 Mars 1949

à CHARENTAIS (Alyce Marthe)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PARTICULES
ATMOSPHERIQUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
ANALYTIQUE A TRANSMISSION.
APPLICATION A LA RECHERCHE DE L'AMIANTE

JURY

M. le Professeur Paul CHAMBERY

M. le Professeur Maurice L'ABAYE

M. le Professeur Henri COLLET

M. le Professeur Guy BLOCH

Association Amicale des Etudiants en Pharmacie de Lyon

8, avenue Rockefeller - 69008 LYON - Tél. (78) 74-40-37



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554221_0019

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1978 - N°

THÈSE

présentée

à l'Université Claude Bernard - Faculté de Pharmacie

et soutenue publiquement le 24 Mars 1978

pour obtenir le grade de Docteur d'Etat es Sciences Pharmaceutiques

par

ARTHAUD-RICHTER Yvette

née le 28 Novembre 1949

à CANNES (Alpes-Maritimes)

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PARTICULES
ATMOSPHERIQUES PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE
ANALYTIQUE A TRANSMISSION.
APPLICATION A LA RECHERCHE DE L'AMIANTE**

JURY

M. le Professeur Paul CHAMBON

M. le Professeur Maurice CARRAZ

M. le Professeur Henri COLLET

M. le Professeur Guy PROST

M. VAILLE, Inspecteur Général de la Santé Publique

M. le Docteur Jean-Alexis GRIMAUD

FACULTE DE PHARMACIE

Année 1976 - 77

THESE

présentée

à l'Université Claude Bernard - Faculté de Pharmacie

et soutenue publiquement le 24 Mars 1978

pour obtenir le grade de Docteur d'Etat en Sciences Pharmaceutiques

par

ARTHAUD-ELCHTER Yvette

née le 28 Novembre 1949

à CHAMBERY (Savoie)



CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PARTICULES
ASYMÉTRIQUES PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE
ANALYTIQUE A TRANSMISSION.
APPLICATION A LA RECHERCHE DE L'AMIANTE

JURY

M. le Professeur Paul CHASSIGNON
M. le Professeur Maurice CARRAS
M. le Professeur Jean COLLET
M. le Professeur Guy FROST
M. VALLÉ, Rapporteur Général de la Faculté
M. le Docteur Jean-Charles GRIMAUD

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD

PRESIDENT : M. LE PROFESSEUR D. GERMAIN

PREMIER VICE-PRESIDENT : M. LE PROFESSEUR ELBAZ

DEUXIEME VICE-PRESIDENT : M. P. PONCET, MAÎTRE-ASSISTANT

TROISIEME VICE-PRESIDENT : M. C. BADOR, ETUDIANT

SECRETAIRE GENERAL DE L'UNIVERSITE : M. J. RAMBAUD, ADMINISTRATEUR CIVIL

DIRECTEURS DES U.E.R. ET DOYENS DES FACULTES :

FACULTE DE MEDECINE GRANGE-BLANCHE : MONSIEUR BERNARD SALLE, M.C.A.

FACULTE DE MEDECINE ALEXIS-CARREL : MONSIEUR LE PR RENÉ MORNEX

U.E.R. DE MEDECINE LYON-NORD : MONSIEUR JEAN PIERRE NEIDHART, M.C.A.

FACULTE DE MEDECINE SUD-OUEST : MONSIEUR LE PR JEAN NORMAND

FACULTE DE PHARMACIE : MONSIEUR LE PR CHARLES-ALBERT BIZOLLON

U.E.R. DE TECHNIQUES DE READAPTATION : MONSIEUR ALAIN MORGON, M.C.A.

U.E.R. DE BIOLOGIE HUMAINE : MONSIEUR JEAN PIERRE REVILLARD, M.C.A.

U.E.R. I.R.E.P.S. : MONSIEUR ALBERT MILLON, PROFESSEUR D'E.P.S.

U.E.R. DE SCIENCES ODONTOLOGIQUES : MONSIEUR LE DR ROGER VINCENT

U.E.R. DE MATHÉMATIQUES : MONSIEUR LE PR EDMOND COMBET

U.E.R. DE PHYSIQUE : MONSIEUR LE PR JEAN DELMAU

U.E.R. DE CHIMIE-BIOLOGIE : MONSIEUR LE PR JEAN HUET

U.E.R. DE SCIENCES DE LA NATURE : MONSIEUR LE PR RENÉ GINET

U.E.R. DE SCIENCES PHYSIOLOGIQUES : MADemoiselle LE PR JEANNE-FRANÇOISE WORBE

U.E.R. DE PHYSIQUE-NUCLEAIRE : MONSIEUR LE PR MARK GUSAKOW

I.U.T. N° 1 : MONSIEUR LE PR BERNARD POUYET

I.U.T. N° 2 : MONSIEUR J. GALLET, DIRECTEUR E.N.S.A.M.

OBSERVATOIRE DE LYON : MONSIEUR GUY MONNET, ASTRONOME ADJOINT

U.E.R. DE MECANIQUE : MADemoiselle LE PR GENEVIÈVE COMTE-BELLOT

T R A V A I L

du Laboratoire de Toxicologie et d'Hygiène
Industrielle de l'UNITE D'ENSEIGNEMENT ET
DE RECHERCHE DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES
DE LYON,

du Centre de Microscopie Electronique et de
Pathologie Ultrastructurale de l'INSTITUT
PASTEUR DE LYON.

A MES PARENTS

En témoignage de ma profonde affection
et en remerciement de l'aide morale et maté-
rielle qu'ils m'ont apportée au cours de ces
longues années d'étude.

A MICHEL, MON MARI

A MA FILLE, GABRIELLE

A MON FRERE, PIERRE

A MES BEAUX-PARENTS

Qu'ils trouvent ici la marque de mon
grand attachement.

A MA FAMILLE

A CHRISTINE TASSI-LE MOULT, en souvenir des
années d'étude passées ensemble,

A FRANCE BROTHIER

Pour la chaleur de leur amitié.

A TOUS MES AMIS

A NOTRE PRESIDENT DE THESE :

MONSIEUR LE PROFESSEUR PAUL CHAMBON

Il nous a confié ce passionnant sujet de thèse et il nous fait le grand honneur d'en accepter la présidence.

Toxicologue éminent, l'étendue de ses connaissances et sa rigueur scientifique sont pour nous un exemple.

Nous le remercions de la simplicité de son abord et de la confiance qu'il a bien voulu nous porter.

Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

AUX MEMBRES DE NOTRE JURY :

MONSIEUR LE PROFESSEUR MAURICE CARRAZ

Il nous a incitée à venir à Lyon pour suivre nos études pharmaceutiques. Nous en avons fait notre ville d'adoption.

Voici trois ans, il nous a accueillie à l'Institut Pasteur. Son dynamisme, son enthousiasme, la richesse de ses idées, retiennent l'admiration.

Il a bien voulu accepter de juger ce travail, nous lui exprimons notre gratitude et notre grand respect.

MONSIEUR LE PROFESSEUR HENRI COLLET

Nous avons eu le privilège de profiter de son enseignement au cours de nos études pharmaceutiques.

Nous sommes très sensible à l'intérêt amical qu'il nous porte.

Il nous fait l'honneur de siéger dans ce Jury, que ce travail soit l'expression de nos sincères remerciements.

MONSIEUR LE PROFESSEUR GUY PROST

Nous avons été très touchée par la bienveillance de son accueil. Il nous fait l'amabilité de juger cette thèse ; qu'il trouve ici l'expression de notre entière gratitude.

MONSIEUR VAILLE,

INSPECTEUR GENERAL DE LA SANTE PUBLIQUE

Sa présence dans ce Jury nous honore.
Nous souhaitons qu'il trouve quelque intérêt
dans ce modeste travail.

Qu'il veuille trouver ici l'expression
de notre respectueuse considération.

MONSIEUR LE DOCTEUR JEAN-ALEXIS GRIMAUD

La qualité de l'accueil qu'il a su
nous réserver nous a profondément touchée.
Nous apprécions l'esprit de coopération
qu'il fait régner dans son service et nous
le remercions d'avoir bien voulu nous inté-
grer dans son équipe.

L'ampleur de ses connaissances et sa
grande disponibilité malgré ses activités
médicales nous ont permis de profiter de
ses conseils amicaux.

Qu'il soit remercié de siéger dans ce
Jury et qu'il trouve ici l'expression de
notre vive reconnaissance.

A MONSIEUR JEAN-FRANCOIS PONSOT

AUX MEMBRES de l'équipe du Centre de Microscopie
Electronique et de Pathologie Ultrastructurale
de l'Institut Pasteur de Lyon

pour l'aide, les encouragements, la
sympathie, qu'ils nous ont témoignés.

Nous leur exprimons notre recon-
naissance et nous les assurons de notre
cordiale amitié.

A MADAME SUZANNE MASSIA

qui nous a toujours reçue et aidée avec
une grande gentillesse.

Nous exprimons à MONSIEUR LE PROFESSEUR ROLLET et
au Personnel du Laboratoire de Pharmacie Galénique
de l'U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques de Lyon
nos sincères remerciements pour l'aide pratique
qu'ils nous ont apportée.

Nous exprimons notre gratitude à MADEMOISELLE SCHWARTZ
qui a assuré avec efficacité et avec beaucoup d'amabi-
lité la dactylographie de ce document.

S O M M A I R E

=====

INTRODUCTION.

PREMIERE PARTIE :

1. TRAVAUX ANTERIEURS ET CONNAISSANCES ACQUISES.
 - 1.1. La pollution atmosphérique particulaire.
 - 1.2. Les effets des poussières atmosphériques sur l'homme.
 - 1.3. Cas particulier : la pollution de l'environnement par l'amiante.
2. LES METHODES D'ETUDE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PARTICULAIRE.
 - 2.1. Le prélèvement.
 - 2.2. L'analyse des particules.

DEUXIEME PARTIE : EXPERIMENTATION.

1. PRINCIPE, DESCRIPTION ET PRESENTATION DES APPAREILS UTILISES.
 - 1.1. Le matériel de prélèvement.
 - 1.2. Le matériel de préparation des échantillons.
 - 1.3. Le matériel d'observation et d'analyse.
2. METHODE.
 - 2.1. L'échantillonnage.
 - 2.2. Méthodes de préparation des échantillons.
 - 2.3. La méthodologie d'analyse.
3. APPLICATIONS : RESULTATS DE DIVERSES ANALYSES.
 - 3.1. Témoins de matériaux fibreux.
 - 3.2. Applications au contrôle particulaire des atmosphères.
 - 3.3. Applications au contrôle particulaire des liquides.
4. DISCUSSION - CRITIQUE DE NOTRE TRAVAIL.

BIBLIOGRAPHIE.

I N T R O D U C T I O N

=====

La notion de polluants atmosphériques est très vaste. Nous la limiterons à ceux pouvant provoquer des réactions broncho-pulmonaires; et qui sont habituellement rencontrés dans les ambiances urbaines. Les polluants atmosphériques existent sous forme de gaz (SO_2 , NO , NO_2 , etc...), d'aérosols liquides ou de particules solides. C'est à cette dernière catégorie que nous consacrerons plus particulièrement cette étude.

La densité des polluants, les difficultés de leur dosage et la possibilité d'interaction entre eux sont des notions importantes à souligner.

Le nombre considérable de travaux et d'études entrepris depuis une vingtaine d'années, dans les pays anglo-saxons notamment, et plus récemment en Europe, conduit à la certitude de l'incidence de la pollution atmosphérique sur l'appareil respiratoire, sans pouvoir cependant en évaluer l'importance avec précision. La plupart du temps, il faut évaluer des traces, et la notion de précision doit tenir compte de cette difficulté. La valeur d'une donnée est qu'elle soit représentative du phénomène étudié.

Première Partie

La première partie se compose de deux
grands chapitres :

- le premier chapitre présente une revue globale des travaux antérieurs et des connaissances acquises sur la pollution particulaire des atmosphères, ainsi que le cas particulier de l'amiante ;
- le second chapitre décrit les méthodes d'étude les plus couramment utilisées dans l'analyse et le contrôle des pollutions atmosphériques particulières.

1. TRAVAUX ANTERIEURS

=====

ET CONNAISSANCES ACQUISES

=====

Les travaux antérieurs et les connaissances acquises comprennent trois paragraphes :

- la pollution atmosphérique particulière générale ;
- les effets de cette pollution sur l'homme ;
- le cas particulier de l'amiante.

1.1. LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PARTICULAIRE

(2, 29, 37, 43, 44, 61, 69, 99, 115, 163, 194, 225)

L'environnement aérien est chargé en permanence de contaminants particuliers appelés "aérocontaminants", dont le véhicule est l'air.

La vie de ces "aérocontaminants" peut se scinder en trois stades :

- l'émission ;
- le transport ;
- la retombée.

1.1.1. . . . L'EMISSION -

Les "aérocontaminants" peuvent être d'origines diverses : soit naturelles, soit provenir des activités humaines (25, 26, 44, 213, 178, 79, 167). C'est John AITKEN, cité par DAVIES (61), qui, en 1880, mit en évidence l'existence des poussières atmosphériques. En 1875, COULIER suggéra que la condensation de toutes les gouttelettes d'humidité se faisait sur des noyaux solides. Par la suite, en 1890, AITKEN construisit plusieurs types d'appareillages destinés au comptage des noyaux de condensation de l'air.

Les particules provenant des activités humaines sont d'origine domestique, industrielle, automobile. La plupart d'entre elles sont dues notamment à la combustion de l'essence, du fuel, du charbon, du gaz et du bois. Une combustion incomplète donne du carbone, des cendres, des hydrocarbures. Depuis une dizaine d'années, l'amélioration de l'efficacité des combustions, l'usage de produits de départ "propres", ont conduit à une réduction sensible de l'émission de poussières par les industries. Cependant, la combustion du fuel domestique et des carburants automobiles apporte encore une quantité non négligeable de particules (18). Le changement de nature des matières en suspension est un paramètre permettant de

suivre et de mesurer l'évolution des combustions. Ce changement a une signification importante du point de vue de la santé depuis que l'on a identifié dans la composition chimique des goudrons, des éléments carcinogènes.

Un phénomène d'importance considérable est ce que les météorologistes appellent "l'îlot thermique urbain", qui est lié à la consommation d'énergie. Il a été montré que la perturbation créée est fonction de la densité de la population et de l'activité industrielle.

Pour protéger les populations et la végétation environnante, puisque l'on ne peut empêcher la pollution, il faut la surveiller et la contrôler par ce que l'on appelle le "monitoring" urbain (73). Ce procédé de contrôle actif prévoit la mise en place, dans une localité, d'un réseau de mesures de la pollution, associé à un réseau de mesures météorologiques, ce qui permet une analyse permanente de la situation. On peut ainsi, par extrapolation, déterminer si la situation risque de devenir dangereuse et décider des mesures opérationnelles visant à l'améliorer par des actions préventives, ou en ralentissant ou en arrêtant la source polluante.

1.1.2. . . . LE TRANSPORT -

AITKEN associa les variations de concentration particulaire aux effets atmosphériques, donc aux conditions météorologiques qui ont un rôle fondamental dans les problèmes liés à l'environnement (85). Il prouva que les noyaux produits en quantité importante dans les villes pouvaient être transportés à grande distance dans des zones non polluées, comme les campagnes, sous l'effet des vents (201). La direction et la vitesse des vents dirigent les transports de poussières dans les plans horizontaux (178). Le régime des vents est lié à des perturbations locales : l'alternance des brises de terre et de mer, due à l'échauffement différentiel des sols et de l'eau, provoque au passage du "front de brise" une accalmie des vents déterminant un très fort accroissement du taux de pollution (73). Parmi ces particules, les plus grosses se déposent au voisinage de la source d'émission, tandis que celles de diamètre inférieur à quelques microns restent, pendant des périodes plus ou moins longues, en suspension dans l'air.

1.1.3. . . . LA RETOMBEE -

Il faut considérer que la composition chimique des poussières joue un rôle important vis-à-vis du polluant gazeux qui peut être adsorbé sur elles (106).

Le devenir de l'ensemble gaz - particules solides est lié aux conditions météorologiques, tant au point de vue de leur concentration que de leur transformation (85).

A l'action de la poussière, nature chimique, granulométrie, se superpose celle des produits adsorbés (43, 44, 52, 70, 27, 106).

La pollution industrielle et urbaine consiste donc en un mélange de gaz toxiques et de particules (69, 72). La retombée de cet ensemble gaz-particules va favoriser son absorption par l'homme au niveau de ses voies respiratoires. Il y aura accumulation d'effet synergique physiologique.

1.2. LES EFFETS DES POUSSIÈRES ATMOSPHERIQUES

SUR L'HOMME

(163, 172, 174, 175, 176, 226)

Les problèmes de la distribution intrapulmonaire des gaz et des particules inhalées présentent deux aspects :

- le comportement des gaz et des poussières est largement influencé par la présence d'une atteinte pulmonaire ;
- de même, la pathologie pulmonaire peut être le résultat d'inhalation de particules et de gaz.

Il peut exister, entre ces deux phénomènes, une interaction (221).

1.2.1. . . . LA DISTRIBUTION DES PARTICULES INHALEES (164) -

Le dépôt des particules inhalées dans le poumon dépend de leurs propriétés aérodynamiques (38, 83, 244). Deux cas sont à retenir :

- la poussière retenue au niveau des voies aériennes pourvues d'un épithélium cilié ;
- la poussière pénétrant au-delà de la bronchiole terminale.

Selon la taille (216), la composition des particules (246), MUIR les classe en deux catégories.

1.2.1.1. . . . PARTICULES SE COMPORTANT COMME DES GAZ SOLUBLES.

Les grosses particules se déposent par inertie ou par l'effet de la pesanteur. Les poussières, de 10 μm de diamètre et plus, sont toutes captées au niveau du nez ou des voies aériennes supérieures pendant l'inspiration, et elles ne sont jamais présentes dans l'air expiré, affirme MUIR.

Les très petites particules ($0,01 \mu\text{m}$ de diamètre au moins) sont animées de mouvements Browniens importants, dont la vitesse est inversement proportionnelle au diamètre. Il en résulte qu'elles diffusent au niveau de la paroi des voies aériennes, où elles vont se déposer. Une fois déposée, une particule ne peut redevenir une particule aérienne.

1.2.1.2. . . PARTICULES SE COMPORTANT COMME DES GAZ INSOLUBLES.

Les particules de taille intermédiaire ont une distribution intrapulmonaire très similaire à celle des gaz insolubles. C'est le cas pour les particules dont le diamètre est d'environ $0,5 \mu\text{m}$. Elles suivent le mouvement de l'air dans lequel elles sont suspendues.

Le mécanisme se passe ainsi : à la fin d'un simple cycle respiratoire, l'air intrapulmonaire contient encore un nombre important de particules entrées durant l'inspiration précédente. Lors de l'inspiration suivante, elles sont entraînées plus loin dans le poumon et elles pénètrent ainsi jusqu'aux alvéoles les plus lointaines. Une perte importante est due au dépôt à la surface du poumon. Il ressort que les alvéoles distales sont toujours exposées à une concentration plus faible de particules aériennes que celles situées au centre de l'acinus.

La répartition dans l'organisme des substances inhalées a été étudiée par GONGORA (95). Cette répartition intéresse initialement trois secteurs anatomiques : les voies aériennes, en particulier trachée et bronches, les secteurs bronchiolo-pulmonaire et digestif abdominal. En effet, du fait de la déglutition des remontées bronchiques, le contenu du secteur trachéo-bronchique se déverse dans le secteur digestif.

Nous avons vu que dans cette répartition initiale divers facteurs interviennent, en particulier ceux liés aux produits inhalés, mais aussi l'état des poumons et des bronches, pathologique ou normal.

Les caractères physico-chimiques d'un contaminant particulaire l'assimilent à un aérosol, c'est-à-dire à une dispersion de particules solides et/ou liquides en suspension dans un milieu gazeux (37). Les

modalités de déposition ont été étudiées par CHRETIEN (48), elles comportent :

- l'impaction par inertie ;
- la sédimentation par gravité ;
- la diffusion.

Il ajoute que la probabilité d'impaction par inertie croît avec le diamètre particulaire, tandis que la probabilité de déposition affecte les particules de très petite taille. Divers facteurs modifient les conditions de la déposition particulaire (234) :

- la densité dont dépendent impaction et sédimentation ;
- l'hygroscopie ;
- la forme des particules ;
- l'agglomération secondaire des particules entre elles provoque une augmentation du volume, ce qui amène à considérer des amas particulaires intra-alvéolaires par rapport aux particules dispersées ;
- la solubilité.

1.2.2. . . . LE TRANSFERT DES PARTICULES -

Avant d'aborder le transfert des particules, il faut mentionner les travaux de CORRIN (55). Ses études ultrastructurales faites sur la bronchiole terminale montrent que la pollution provoque un aplatissement des cellules de Clara et une disparition des cils. Les cellules de Clara seraient la source du surfactant pour les bronchioles terminales ; leur disparition entraînerait un collapsus bronchiolaire aux conséquences physiopathologiques graves.

1.2.2.1. . . . LE SURFACTANT PULMONAIRE.(71)

Les alvéoles pulmonaires présentent entre elles une différence de taille considérable ; elles sont soumises à la même pression sans qu'il y ait éclatement. Ceci s'explique par le fait que l'interface

est occupée par des substances qui abaissent la tension superficielle dans des limites normales. Ces substances sont présentes dans le surfactant pulmonaire qui renferme essentiellement des acides gras saturés, en particulier l'acide palmitique, sous forme de dipalmitoyl-lécithine, identifié en 1964 par BROWN. 60 % des lipides totaux du surfactant sont des phospholipides, tandis que les 40 % restant sont des glycérides. La présence en quantité non négligeable d'acides gras insaturés explique, sous l'effet de certains polluants, la formation de peroxydes lipidiques.

DOUSTE-BLAZY (71), dans son étude sur les modifications de composition du surfactant sous l'action des particules, indique que celle-ci n'est pas encore élucidée. Il semblerait que les particules s'accolent aux groupements polaires du surfactant et modifient ainsi sa polarité en agissant par un mécanisme physico-chimique.

1.2.2.2. . . LES MACROPHAGES ALVEOLAIRES. (3, 19, 236, 193)

L'appareil respiratoire dispose en permanence d'une population cellulaire mobile, présente dans les lumières alvéolaires et bronchiques, apte à phagocyter toute particule minérale, organique ou infectieuse, qui pénètre dans les voies aériennes. Ces cellules qui appartiennent à la lignée macrophagique jouent un rôle capital dans la protection du tissu pulmonaire et de l'arbre bronchique en contribuant à l'épuration des poussières et à la destruction des micro-organismes transportés par l'air inhalé.

Les macrophages, d'origine médullaire, sont constamment présents et renouvelés au niveau des espaces aériens broncho-pulmonaires, ils sont donc directement exposés à l'action des polluants atmosphériques. Leur rôle est fondamental dans la défense de l'appareil respiratoire.

Des travaux importants précisent les caractéristiques morphologiques, métaboliques et fonctionnelles des macrophages, pourtant, des lacunes persistent sur leur cytodynamique. Les études de VOISIN, AERTS, HOUDRET et TONNEL (236), montrent que les macrophages alvéolaires sont une population cellulaire très maniable, permettant

l'étude "in vivo" et "in vitro" des effets des polluants atmosphériques. Les expérimentations faites sur les macrophages alvéolaires ont permis de mettre en évidence les substances les plus dangereuses.

VOISIN et coll. proposent la classification suivante :

- les polluants inertes qui n'entraînent aucun dommage sur la cellule qui conserve une grande mobilité et son aptitude phagocytaire et bactéricide. Il peut s'agir de particules minérale ou métallique n'intervenant que par leur charge, ou de particules organiques ;
- les polluants cytotoxiques particulaires ou gazeux responsables des altérations cytologiques qui peuvent entraîner la mort cellulaire "in situ", ou qui sont à l'origine de perturbations morphologiques ou métaboliques qui compromettent les activités physiologiques de la cellule (190, 191).

La destruction "in situ" des macrophages alvéolaires est susceptible de contribuer à l'apparition d'emphysème par libération des enzymes protéasiques à partir des cellules lysées (193). Cette hypothèse dépasse le cadre de l'action des polluants atmosphériques pour s'étendre à celui des effets de la fumée de tabac, des agressions respiratoires professionnelles et des infections récidivantes (71).

Les conséquences à court terme sont le résultat de la diminution de la résistance à l'infection aérogène qui s'exprime par la survenue d'épisodes aigus ou subaigus. A long terme, l'accumulation de particules inertes dans l'interstitium pulmonaire semble avoir des conséquences graves lorsqu'il s'agit de particules fibreuses du type de l'amiante, ou des fibres de verre, dont la morphologie filamenteuse entraîne des lésions mécaniques de la cellule et qui jouent un rôle certain à l'origine de fibrose ou de néoplasie tardives.

1.2.2.3. . . . LE TRANSFERT INTERSTITIEL. (48, 147, 133)

Les travaux de CHRETIEN, METIVIER, NOLIBE, LAFUMA et MASSE (48), sur l'étude des passages particulaires de l'alvéole à l'interstitium pulmonaire, montrent que dans les modalités de transit, son initiation

et son déroulement, il est nécessaire de tenir compte des caractères physico-chimiques (234) du contaminant évoqués précédemment et des cofacteurs de facilitation du passage particulaire.

Les facteurs influençant le transfert interstitiel sont, en particulier :

- le facteur temps : la rapidité d'inhalation, la durée d'exposition, le temps de séjour alvéolaire, appartiennent au facteur temps ;
- la nature de la poussière inhalée et sa cytotoxicité sont liées à la structure physico-chimique, à la configuration particulaire, à la charge ionique, ces trois paramètres n'étant pas indépendants de données pondérales.

Le vecteur gazeux peut altérer les structures alvéolaires et faciliter ainsi la pénétration particulaire et l'action lésionnelle des particules cytotoxiques, comme l'a étudié GROSS. Il précise que l'action cytotoxique des oxydants sur les membranes cellulaires et sur le surfactant peut entraîner une facilitation des passages particuliers transmembranaires, surtout pour les particules solubles. L'action du vecteur gazeux peut s'étendre jusqu'au tissu conjonctif, en particulier aux membranes basales, cellulaires, et au collagène. De plus, les particules ont tendance à se charger en oxydants : c'est le cas des particules de la fumée de cigarette. Il y a donc une potentialisation des effets toxiques gazeux sous l'effet d'une charge particulaire.

Les mécanismes impliqués dans les passages particuliers vers l'interstitium et au-delà sont différents selon que l'on est en présence de particules solubles ou insolubles.

- CAS DES PARTICULES SOLUBLES (48) :

Leur passage est fonction de l'intégrité du revêtement alvéolaire ou de son altération. Au niveau cellulaire, la traversée est facilitée par le phénomène de pinocytose.

- QUANT AUX PARTICULES INSOLUBLES, leur traversée reste vague : il y aurait une pénétration des particules "nues", liée à la lyse partielle du revêtement par les protéases.

1.2.3. . . . LE DEVENIR DES PARTICULES -

Le transit particulaire, après passage transeptal, est vraisemblablement un transfert actif, surtout pour les particules insolubles et sous la dépendance des systèmes phagocytaires. Ce transit peut entraîner des modifications anatomiques liées à la charge particulaire et à sa nature ; les nodules fibro-hyalins silicotiques, les enrobements ferroprotidiques de certaines fibres comme l'amiante, en sont un exemple.

1.2.3.1. . . . LES SITES DE DEPOT DES PARTICULES ET LEUR RETENTION. (20, 16, 176, 174, 175, 17, 96, 184, 132)

Le site de dépôt des particules est variable : il dépend des régions préférentielles de déposition sur le revêtement alvéolaire. Ces sites se trouvent au niveau des zones centro-acinaires, au contact des trajets bronchiolo-vasculaires, dans les septa interlobulaires, dans les structures conjonctives sous-pleurales, tandis que les alvéoles périphériques s'épurent en priorité. Les particules pénétrant au-delà de la bronchiole terminale peuvent être retenues pendant des mois et être pathogènes si ces poussières sont toxiques.

L'analyse chimique élémentaire des dépôts minéraux intra-pulmonaires ne montre pas de différence entre les sujets soumis à la simple pollution atmosphérique et les sujets soumis à un empoussiérage professionnel. BERRY et coll. (19, 176) ont étudié la nature de ces dépôts par l'utilisation de la microsonde de Castaing et la microdiffraction d'électrons.

De ces travaux, il ressort que :

- les sujets soumis à une simple pollution atmosphérique présentent des dépôts localisés aux macrophages du septum alvéolaire, sous forme de

masses denses. Ces amas sont constitués de silicium, d'aluminium, de fer, de titane et de carbone. Parmi elles, selon leur morphologie ultrastructurale et leur composition chimique, on différencie :

- . des dépôts homogènes, peu denses, à bords nets et rectilignes, qui contiennent du carbone et du fer,
- . des dépôts formés de petites sphérules et de fines aiguilles, assemblées parfois en faisceaux. Ces dépôts contiennent du silicium, de l'aluminium et du fer,
- . des dépôts constitués de masses arrondies et contenant du titane.

L'étude des diagrammes de diffraction électronique montre qu'il n'existe pas d'organisation cristalline dans ces dépôts ;

- les dépôts intra-pulmonaires des sujets présentant une pneumoconiose correspondent à des structures cristallines.

BERRY conclut que les macrophages alvéolaires auraient donc la capacité de désorganiser la structure cristalline des poussières atmosphériques et de réduire celles-ci en leurs éléments.

Le problème de la rétention des particules est lié à leur taille, donc à la distribution à l'intérieur de l'appareil respiratoire. Les grosses particules (diamètre : 10 μm et plus) sont captées au niveau du nez et des voies respiratoires de gros calibre pourvues d'un épithélium cilié. Elles seront excrétées en quelques heures.

La rétention durable des poussières dans le poumon est liée à la rapidité relative du dépôt et du nettoyage dans chaque zone par les macrophages alvéolaires. Ces deux processus ne peuvent être considérés séparément (169).

1.3. CAS PARTICULIER :

LA POLLUTION DE L'ENVIRONNEMENT PAR L'AMIANTE

(23, 34, 43, 45, 76, 88, 93, 94, 104, 115, 127, 130, 170, 194, 205, 207, 212, 224, 225)

La présence de l'amiante est à peu près ubiquitaire dans notre environnement. On le rencontre dans les atmosphères urbaines, dans l'eau (35, 45, 53, 58, 59, 124, 144, 165). Sa pathogénicité est incontestable au niveau pulmonaire, chez les sujets exposés professionnellement. On commence à l'envisager comme polluant général urbain responsable d'effets pathogènes, puisqu'il y a une vingtaine d'années, on découvrit pour la première fois des mésothéliomes et des cancers bronchiques, dus semble-t-il à l'amiante, chez les citadins.

1.3.1. . . . ETIOLOGIE DES POLLUTIONS PAR L'AMIANTE -

L'amiante présent dans notre environnement peut être d'origine naturelle (érosion par l'air et l'eau des roches amiantifères), ou peut provenir des activités humaines (61, 43).

L'exploitation des minerais amiantifères, en particulier du chrysotile (4 millions de tonnes par an environ) - qui est de loin le plus largement utilisé -, de l'amosite, du crocidolite (230.000 tonnes par an) et de l'anthophyllite (12.000 tonnes par an), est la plus importante (111).

Les sources d'émission sont nombreuses bien que l'exploitation minière (1, 140, 149) n'existe pas en France, mais au voisinage des usines manufacturant des produits à base d'amiante l'émission de fibres peut être importante, surtout si les systèmes de dépoussièrément sont insuffisants (57).

1.3.2. . . . LES APPLICATIONS DE L'AMIANTE - (218)

Les applications de l'amiante sont liées à ses propriétés d'incombustibilité, d'élasticité, de légèreté, de non-gélivité, de résistance aux agents chimiques (43, 45, 188, 248).

Parmi ses usages, les plus importants sont :

- LA FABRICATION D'AMIANTE-CIMENT : elle repose sur l'affinité de l'amiante et du ciment en présence d'eau. A partir de ce matériau, on fabrique des éléments de couverture ou de bardage, des produits moulés, des tuyaux destinés à l'adduction d'eau ou à l'évacuation des eaux usées, des panneaux ou plaques d'isolation. Dans la composition du fibro-ciment, on trouve surtout du chrysotile et du crocidolite. Les conduites d'eau en fibro-ciment céderaient des fibres à l'eau (35, 53, 58, 59, 26).
- L'AMIANTE EST UTILISE DANS L'INDUSTRIE AUTOMOBILE : associé à des résines phénoplastes, il entre dans la fabrication des garnitures de friction, comme les freins et les embrayages. Ce serait une source d'émission dans l'atmosphère.
- DANS LA CONSTRUCTION NAVALE, il sert à l'isolation des moteurs, à l'isolation thermique et phonique des différentes structures des navires (107).
- Il est largement UTILISE COMME MATERIAU D'ISOLATION (77, 139), D'INSONORISATION, D'IGNIFUGATION, sous forme de flocage. Il s'agit d'un enduit projeté au jet pneumatique contenant de l'amiante (chrysotile, amosite, crocidolite) et un liant. Cette opération de flocage disperse dans l'atmosphère une grande quantité de fibres (1.000 ng/m^3 à New York) - (127, 205).

Par ailleurs, il est de plus en plus évident que cet enduit se dégrade avec le temps en cédant des fibres à l'atmosphère environnante (23, 30, 34, 39). Les travaux de BIGNON, SEBASTIEN et coll., à Paris, sur la recherche et la mesure du taux

d'amiante en suspension dans l'air, témoignent des préoccupations actuelles de la présence de ces fibres et de leur incidence sur la population (205, 23, 206, 114).

La contamination de l'air des villes par les fibres d'amiante est démontrée par les études météorologiques effectuées dans plusieurs sites urbains. A Paris, le fond général de pollution par l'amiante est un peu inférieur au nanogramme par mètre cube d'air, de même qu'à New York (11, 23).

- L'amiante est également UTILISE DANS L'INDUSTRIE TEXTILE où il est cardé, tressé, filé, tissé, pour la fabrication de vêtements de protection contre la chaleur et le feu (130).
- Avec des matières plastiques, du carton, du feutre, du papier, l'amiante entre dans la FABRICATION DES PRODUITS D'ISOLATION THERMIQUE ET PHONIQUE, DES PRODUITS D'ETANCHEITE (joints).
- LES FILTRES D'AMIANTE : ils ont été (et ne le sont, en principe, plus) utilisés dans l'industrie pharmaceutique, ils le sont encore dans l'industrie alimentaire. Ces filtres se présentent sous forme de plaques. Dans l'industrie alimentaire, il s'agit des boissons : certains vins, bières, sodas, cidres, jus de fruits limpides, sont filtrés sur des plaques d'amiante-cellulose.

Nous verrons dans les applications (deuxième partie) les caractères physico-chimiques et morphologiques des principaux types d'amiante.

1.3.3. . . . LES DIFFERENTS TYPES DE POLLUTION PAR L'AMIANTE -

Le tableau suivant, présenté par SEBASTIEN et coll. (207), indique divers types de pollution par l'amiante selon le lieu du prélèvement.

PRELEVEMENT D'AIR PROVENANT :	CONCENTRATION PONDERALE EN AMIANTE (nanogramme/m ³)	
	U.S.A. (1975)	D.G.A.S.S. (Paris, 1975)
d'atmosphère de villes..	0,1 - 100	0,1 - 10
de locaux ignifugés.....	0,1 - 800	0,1 - 800
au voisinage d'une opération de projection d'amiante.....	10 - 1.000	
au voisinage d'une usine d'amiante.....	10 - 5.000	10 - 3.000
du domicile d'ouvriers travaillant sur l'amiante	100 - 5.000	
d'ateliers où l'amiante est utilisé.....	1.000 - 100.000	

De ce tableau, il ressort que, mises à part les ambiances professionnelles, la présence d'amiante dans les environs des usines manufacturant l'amiante, au voisinage de quartiers en rénovation ou d'une opération de flocage, le taux d'amiante est élevé. Le taux d'amiante dans les atmosphères intérieures de locaux ignifugés est inquiétant et proviendrait de la détérioration du matériau.

L'homogénéité de la pollution urbaine laisse supposer une diffusion rapide des fibres dans l'air.

L'amiante provenant des garnitures de freins des automobiles ne constituerait pas une source importante de pollution, et des études, en cours actuellement, tendraient à montrer qu'au cours du freinage

L'élévation importante de température modifierait la structure cristalline de l'amianté chrysotile qui serait, alors, moins stable. Ceci est étudié par microdiffraction d'électrons sur des échantillons portés à haute température, les diagrammes obtenus représentent des structures amorphes.

Outre les concentrations pondérales, la répartition granulométrique des fibres est un paramètre d'extrême importance. SEBASTIEN et BIGNON (207, 205) ont, en France, abordé le problème dans leurs travaux sur l'atmosphère urbaine de Paris. Ils indiquent que, pour la plupart, les fibres rencontrées (92 %) sont du chrysotile à l'état de fibrilles élémentaires, de diamètre 350 Å environ, et dont la longueur varie entre 0,1 et 10 microns. La longueur moyenne est de 0,6 micron. Dans les concentrations importantes, on rencontre des fibres longues, groupées en faisceaux ou en écheveaux.

La granulométrie des fibres et les taux sont fonction des procédés technologiques, c'est-à-dire, la nature du matériau, le mode de projection, le type de ventilation (naturelle, mécanique, pulsée), qui favorisent la dégradation du revêtement par son érosion ; le type d'activité exercée dans ces locaux constitue également un des facteurs importants influant sur la stabilité du revêtement.

L'étude granulométrique des amiantes amphiboles est celle de fibres individualisées. La taille des fibres est généralement supérieure à celle du chrysotile, les diamètres varient de 0,1 à 1 micron et les longueurs de 0,5 à 20 microns.

L'étude de la pollution intérieure des locaux est un problème préoccupant dans la pollution atmosphérique, bien que les quantités d'amianté présent soient inférieures à celles des ambiances professionnelles. Il est important de signaler que le facteur étiologique de la cancérogénèse est lié à la taille des fibres qui, dans certains cas, est comparable à celle des fibres présentes dans les atmosphères professionnelles.

1.3.4. . . . LES CONSEQUENCES PHYSIO-PATHOLOGIQUES
DE L'INHALATION D'AMIANTE - (4, 180, 182)

Les relations dose - temps d'exposition - effet sont mal connues, et parfois contradictoires. Il faut tenir compte de l'effet cumulatif. Des études, des enquêtes épidémiologiques, actuellement en cours, permettront peut-être de répondre à ces questions.

La relation dose - temps d'exposition - effet est liée étroitement à l'accumulation des fibres d'amiante dans le parenchyme pulmonaire. Ce problème n'est d'ailleurs pas spécifique de l'amiante puisqu'il peut s'étendre à d'autres poussières fibreuses. Le facteur déterminant de la pathogénicité semble lié à la forme de la fibre, c'est-à-dire à sa longueur et à son diamètre, plus qu'à sa nature.

Les études de BECK (12, 13) sur l'effet des poussières fibreuses sur les macrophages alvéolaires et sur d'autres cellules cultivés "in vitro" (36), tels que fibroblastes (112) et cellules épithéliales, montrent que les fibres longues sont l'objet d'un mécanisme d'incorporation particulier (192). Deux types de fibres ont été utilisés :

- des fibres d'amiante chrysotile ;
- des fibres de verre.

L'incorporation de la fibre se fait par phagocytose (222). Cette opération est lente et incomplète pour les fibres longues, ce qui entraîne une discontinuité dans la membrane cellulaire. Cette discontinuité provoque une libération continue d'enzymes intracellulaires, dont la conséquence est un changement de métabolisme (71). Ceci s'exprime par une production accrue de lactate mesuré par l'activité lactate-deshydrogénase (L.D.H.) dans le milieu de culture. On note aussi une augmentation du pourcentage de cellules colorées par l'érythrosine. Ces résultats montrent un accroissement de la perméabilité membranaire des macrophages sous l'influence des fibres d'amiante et des fibres de verre (13, 36).

Au microscope électronique, BECK et BRUCH constatent que la partie extracellulaire de la fibre est libre d'un côté et entourée par une membrane cellulaire de phagocytose de l'autre. Une partie de la

fibre demeure libre dans le cytoplasme ; à ce niveau, la continuité de la membrane est rompue et il y a un passage direct entre les espaces intra et extra-cellulaires. C'est là que se feraient les fuites d'enzymes et les entrées de colorants acides (13).

L'accroissement de la perméabilité de la membrane, provoqué par les poussières fibreuses, est déterminé par leur forme, et notamment par la longueur de la fibre qui est à l'origine de la phagocytose incomplète. La lutte constante entre la fibre et la cellule est responsable d'une irritation bronchique qui peut être le point de départ de l'induction tumorale. Les poussières fibreuses induisent la formation de cellules géantes plurinucléées "in vitro" par fusion cellulaire (173). Les travaux de MILLER (150) sur l'ingestion in vivo de fibres d'amiante indiquent une augmentation des sites récepteurs d'IgG, une habilité accrue aux macrophages pour s'étaler sur un support de verre et une augmentation des processus cytoplasmiques.

Les études de MILLER, faites en microscopie électronique à balayage, montrent la fusion des macrophages en cellule géante (151, 66).

1.3.5. . . . LA RETENTION ET LE DEVENIR DES FIBRES D'AMIANTE -

BIGNON indique que la durée de rétention intra-pulmonaire des particules fibreuses (amiante ou autres) conditionne un effet pathogène plus ou moins marqué, surtout en ce qui concerne l'action carcinogénétique pulmonaire ou pleurale (34, 113).

DAVIS a tenté d'expliquer le comportement des macrophages (65, 66) et la formation des corps asbestosiques. En présence de chrysotile, le nombre des expansions phagocytaires des macrophages augmente. Lorsqu'une de ces expansions arrive au contact de la fibre, elle l'entoure et l'entraîne sous la surface cellulaire, dans une vacuole appelée phagosome. La vacuole contient d'abord du liquide, puis celui-ci est absorbé et la membrane se contracte autour de la particule. Un matériel amorphe opaque aux électrons peut s'ajouter à la fibre. La poussière s'entoure d'une couche épaisse correspondant sans doute à des mucopolysaccharides, puis des granules de ferritine et d'hémossidérine pénètrent dans la couche de mucopolysaccharides et engainent la fibre. La formation du corps asbestosique est terminée quand le mucopolysaccharide est complètement imprégné.

1.3.6. . . . LES CORPS ASBESTOSIQUES -

(19, 22, 42, 54, 63, 96, 199, 128)

De nombreux travaux ont mis en évidence l'existence de ces corps asbestosiques, encore appelés corps ferrugineux (181, 182, 197, 100, 220).

En ce qui concerne la vitesse d'épuration des fibres, elle dépend de leur longueur ; les fibres les plus courtes sont éliminées en premier, tandis que les plus longues sont retenues plus longtemps et elles sont éliminées lentement sous forme de corps ferrugineux (232, 216).

De nombreux chercheurs ont mis en évidence des corps asbestosiques dans le poumon, en raison de leur abondance, chez des sujets ayant été exposés professionnellement. Chez des citadins et des ruraux, des investigations semblables ont été menées par THOMPSON et GRAVES qui ont trouvé des corps asbestosiques en nombre plus ou moins important (225). Ceci montre qu'il existe une pollution dans l'atmosphère des villes par des fibres et qu'elle se traduit, au niveau pulmonaire, par leur déposition, leur rétention et leur emprisonnement. La fréquence des corps asbestosiques augmente avec l'âge. Il semble, en outre, que leur nombre serait plus important chez l'homme que chez la femme (88, 168).

Le nombre de corps ferrugineux est en relation avec le risque professionnel et avec le niveau d'empoussiérage pulmonaire asbestosique. La vitesse d'épuration est moindre chez les sujets à fort empoussiérage pulmonaire. Le taux de rétention des fibres est donc fonction de la pénétration et de l'épuration alvéolaire. Il semblerait, selon BIGNON et coll., que l'épuration à long terme de l'amiante procéderait différemment suivant la charge initiale. BIGNON ajoute que les fibres courtes nues sont éliminées les premières, dans les années suivant la cessation de l'exposition, tandis que le pourcentage des fibres longues enrobées, correspondant aux corps ferrugineux, augmente rapidement pendant une période de dix ans, pour se stabiliser ensuite à 80 % de l'ensemble des particules fibreuses (34).

Les corps ferrugineux ne sont pas particuliers aux fibres d'amiante, mais ils peuvent être réalisés avec de nombreux matériaux fibreux. Certains auteurs, dont STANTON (219), supposent que la fibre de verre

pourrait induire les mêmes atteintes que l'amiante. Des expérimentations faites chez l'animal, en particulier chez le rat, semble confirmer cette hypothèse. MILNE (160), pour sa part, ne suit pas cette théorie et, en particulier, refuse son extrapolation à l'homme (101).

En ce qui concerne les différents types d'amiante, le plus utilisé, le chrysotile, ne serait pas le plus dangereux. WAGNER indique que le taux de rétention des fibres de chrysotile est bien moins important que pour le crocidolite et l'amosite et, par là, leur pathogénicité (237, 242, 120, 206).

1.3.7. . . . LE POUVOIR PATHOGENE DE L'AMIANTE -

(9, 137, 104, 62, 64, 171, 65)

1.3.7.1. . . . L'EFFET FIBROGENE. (43, 23, 136, 88)

L'asbestose désigne la pneumoconiose asbestosique, caractérisée par une fibrose pulmonaire interstitielle. Elle se traduit par des zones de fibrose dépourvues d'expression clinique. A l'examen radiologique, elles montrent un festonnement des coupes diaphragmatiques ou une ligne bordante discrète. L'atteinte de la plèvre médiastine donne un aspect festonné du pourtour de l'ombre cardiaque, c'est le "coeur en porc-épic" des Anglo-Saxons (24).

La lésion élémentaire est la plaque pleurale. En 1960, KIVILUOTO (119) indique, à la suite de ses observations, que ces plaques sont une manifestation de l'empoussiérage par l'amiante. Il s'agit d'un épaissement gris, blanchâtre, ferme et irrégulier. Elles prédominent sur la plèvre diaphragmatique et aux bases des coupes, et elles s'étendent en s'amincissant vers les sommets.

La coupe montre que la plaque est grisâtre, brillante, parsemée de fines calcifications ; son aspect histologique est celui d'une fibrose collagène non spécifique, pauvre en cellules.

Une des complications les plus importantes de l'asbestose est le "coeur pulmonaire", qui renseigne sur le degré de la fibrose pulmonaire.

1.3.7.1.1. . La pachypleurite - (88)

Elle prédomine en regard des lobes inférieurs et enveloppe le poumon dans une coque fibreuse épaisse qui limite l'amplitude des mouvements respiratoires.

L'hypothèse de KIVILUOTO, associant l'existence des plaques hyalines à un empoussiérage par l'amiante, n'est pas confirmée : elles n'accompagnent pas nécessairement l'asbestose.

1.3.7.1.2. . Les calcifications pleurales - (135, 88, 148)

Elles se développent au sein des plaques hyalines et représentent l'aspect le plus spécifique des lésions pleurales de l'amiante. Ces calcifications sont asymptomatiques et elles se distinguent des calcifications d'autres origines par leurs sièges préférentiels et la bilatéralité. Elles soulignent les coupoles diaphragmatiques et se situent sur le versant postérieur de celles-ci. Elles s'étendent sur une ligne plus ou moins continue, en arrière de la paroi postérieure du sternum. Ces calcifications envahissent peu à peu le tissu fibreux, même après l'arrêt de l'exposition, et finissent par prendre l'aspect de "coquilles d'huîtres" tapissant la plèvre.

L'aspect histologique est identique aux plaques hyalines, avec l'imprégnation calcique en sus. Certains auteurs discutent leur coexistence avec l'asbestose pulmonaire.

A la suite d'observations de ce type, un interrogatoire minutieux du patient doit être fait pour savoir s'il a subi une exposition professionnelle. Des chercheurs rapportent la présence de plaques fibrohyalines calcifiées du foie dans une asbestose professionnelle.

1.3.7.1.3. . Les pleurésies bénignes - (88)

C'est EISENSTADT, en 1962, qui les a décrites. Elles ne sont pas caractéristiques sur le plan symptomatique. En 1967, LESOBRE, HADENGUE et LEGRAND (136), ont observé un cas. Il s'agissait d'un tisseur d'amiante atteint d'une pleurésie séro-fibreuse asymptomatique.

Le début de la maladie est insidieux, rarement douloureux. Le liquide de ponction est séro-fibrineux, souvent séro-hémorragique, lymphocytaire, riche en albumine et stérile ; il ne contient pas de cellule néoplasique. L'épanchement est durable et régresse spontanément, mais ses récurrences sont fréquentes, marquées par des signes généraux. La présence de corps asbestosiques dans l'expectoration doit orienter le diagnostic vers la notion d'asbestose.

La plèvre pariétale est épaissie par un capitonnage en "peau d'orange", des adhérences cloisonnent les bases et une gangue enserre les lobes inférieurs. La biopsie montre l'existence de corps ferrugineux et des fibres d'amiante libres.

La pathogénicité de cette pleurésie est aussi peu connue que celle des plaques hyalines.

Le diagnostic à court terme de ces pleurésies est souhaitable car le risque de cancérisation ultérieure n'est pas négligeable. WAGNER a retrouvé, chez certains de ses malades atteints de mésothéliomes, des antécédents de pleurésies bénignes (238, 145).

1.3.7.2. . . L'EFFET CANCEROGENE.

1.3.7.2.1. . . Le mésothéliome malin - (1, 43, 78, 93, 80, 134, 81, 94, 138, 140, 142, 182, 183, 210)

En 1960, WAGNER (238) décrit le mésothéliome malin chez des sujets exposés professionnellement dans les mines de crocidolite de la province du Cap. D'autres cas ont été décrits, notamment dans les chantiers de construction navale et dans les applications à l'isolation (39, 77, 79, 107, 139, 213, 219, 221).

Le mésothéliome survient chez des sujets exposés pendant une période de quelques mois à plusieurs années. Cette exposition n'est pas forcément directe, les personnes vivant au voisinage d'une mine ou d'une usine manufacturant l'amiante peuvent être atteintes.

Il s'agit d'une pleurésie néoplasique, marquée sur le plan clinique par de l'asthénie, de l'anorexie et une légère fièvre persistante, auxquelles

s'ajoutent parfois des douleurs thoraciques accompagnées de dyspnée. En l'absence d'épanchement, l'examen radiographique (247) montre une plèvre pariétale à l'aspect festonné et tumoral. En présence d'épanchement, la ponction montre un liquide citrin, séro-hémorragique, riche en albumine et en cellules lymphocytaires, marqué par la présence de cellules néoplasiques. La biopsie pleurale ou la thoracotomie permettent l'identification histologique de la tumeur.

Au point de vue histologique, il peut coexister, au sein d'un tissu collagène, des plages fibrosarcomateuses, des aspects adénoïdes et des différenciations endo-épithéliales.

La recherche d'acide hyaluronique peut donner des résultats positifs (43).

L'évolution semble lente et aucun traitement n'est efficace (88). On trouve des métastases de ces tumeurs au médiastin, au péricarde (9), à la plèvre ; les localisations sous-diaphragmatiques au niveau du foie, du péritoine et des surrénales, sont fréquentes.

L'étiologie asbestosique de ces mésothéliomes est liée à l'exposition à l'amiante très souvent retrouvée chez le patient, même si elle peut paraître minime, brève ou ancienne.

Dans l'atmosphère des grandes villes, de fines particules constituées de composés minéraux ou organiques comportant des cancérogènes directs comme le benzo 3-4-pyrène, ou des dérivés cocancérogènes, peuvent potentialiser l'action toxique des fibres.

Des études actuellement en cours, chez l'animal, tendraient à prouver que le poumon serait capable de scinder les fibres à l'état de fibrilles élémentaires. Les manifestations pleurales constituent une extension importante de la pathologie de l'amiante.

Beaucoup d'auteurs pensent que les fibres d'amiante provoquent une irritation mécanique chronique entraînant une métaplasie qui aboutirait au stade de la tumeur maligne (209, 210, 211).

L'interaction entre l'absorption d'amiante et le tabagisme est un facteur potentialisateur du cancer pulmonaire (76).

1.3.7.2.2. . Les mésothéliomes péritonéaux. -

Ils sont particulièrement fréquents chez les ouvriers de l'amiante. Ils pourraient être causés par la migration des fibres à travers la paroi du tube digestif.

Les sécrétions trachéo-bronchiques sont en partie dégluties dans le tube digestif et, avec elles, sont entraînés des corps asbestosiques et des fibres. Leur recherche a été faite dans le liquide gastrique et s'est révélée positive. Les particules d'amiante et les corps asbestosiques transitent par le tube digestif ; ceci a une incidence importante pour expliquer les manifestations sous-diaphragmatiques de l'asbestose.

PONTEFRACCT et CUNNINGHAM (179) ont procédé à l'expérimentation suivante : après incision, ils introduisent dans l'estomac d'un lot de rats une suspension de fibres d'amiante. Les rats sont sacrifiés deux jours et quatre jours après. Les organes et le sang sont prélevés et les fibres sont recherchées. Dans le sang, dans les tissus de soutien comme le péritoine et le tissu adipeux, de nombreuses fibres sont retrouvées. Ces fibres seraient capables de traverser la barrière intestinale.

1.3.8. . . . LES CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES DIVERSES FIBRES - (32, 33, 231, 234, 89)

Elles interviennent, pour une grande part, sur le pouvoir pathogène. Des études à long terme, menées chez le rat avec divers matériaux fibreux, montrent que par administration intra-pleurale tous pouvaient être cancérogènes au bout de deux ans d'exposition. Les dimensions optimales favorables à la cancérogénèse seraient des fibres de longueur inférieure à 80 microns, plus précisément, comprise entre 3 et 5 microns et de diamètre inférieur à 0,5 micron (151, 219), quelle que soit leur nature cristallo-chimique.

L'amiante constitue un polluant de l'atmosphère puisqu'on le retrouve dans l'atmosphère des villes industrielles. Il existe un empoussiérage autour des usines productrices ou utilisatrices d'amiante.

Les travaux expérimentaux amènent à penser que l'asbeste a un rôle carcinogénétique chez l'animal. Les manifestations pleurales constituent une extension importante de la pathologie de l'amiante, et une forte présomption existe sur la cancérogénèse. Certains auteurs ont introduit la notion de cancer dû à l'environnement, c'est-à-dire, d'origine extra-professionnelle.

L'agent cancérogène peut agir conjointement avec d'autres substances chimiques atmosphériques comme la fumée de tabac (211), les rejets industriels.

1.3.9. . . . L'ASBESTOSE : MALADIE PROFESSIONNELLE (68)

Certaines particules atmosphériques, lorsqu'elles sont engendrées au niveau professionnel, peuvent être responsables de pneumoconioses. C'est, entre autres, le cas pour les fibres d'amiante, la silice, etc..., qui déterminent l'asbestose, la silicose, etc...

L'asbestose est reconnue comme maladie professionnelle et est inscrite au tableau n° 30 annexé au décret du 31.12.1946 (68). Le décret du 2 novembre 1972, paru au Journal Officiel du 9 novembre 1972, modifie les tableaux des maladies professionnelles, mais n'apporte aucun changement à celui qui concerne l'asbestose. Le décret du 25 novembre 1976 apporte des modifications au tableau n° 30 qui vise les affections provoquées par les poussières d'amiante. La Circulaire n° 47 s.s. du 14 janvier 1977, non publiée au Journal Officiel, commente ce décret.

En ce qui concerne la pathologie de l'amiante, auparavant était prise en charge la fibrose broncho-pulmonaire, à condition qu'existent des signes radiologiques accompagnés de troubles, tels que toux, dyspnée, confirmés par des épreuves fonctionnelles de l'appareil respiratoire et la présence de corps asbestosiques dans l'expectoration. Le décret du 5 janvier 1976, en supprimant comme condition nécessaire la présence de corps asbestosiques dans l'expectoration, a ajouté, comme pathologie donnant lieu à réparation, la pleurésie, le cancer broncho-pulmonaire, en tant que complication de l'asbestose, et le mésothéliome pleural péricardique ou péritonéal. Le décret du 29 novembre 1976 confirme ces données qui résultent de travaux et de constatations sur la pathologie de l'amiante.

Les recherches effectuées ont démontré :

- que la présence de corps asbestosiques dans l'expectoration est un témoin d'exposition, mais inconstant, et que ces composés peuvent se trouver dans les expectorations de personnes exposées mais ne présentant pas de manifestations pathologiques de l'asbestose. Cette présence n'est pas un critère précis d'asbestose ;
- la nécessité d'un diagnostic précoce des complications bronchiques ou cardiaques, ce qui doit permettre un traitement rapide de ces complications ;
- la fréquence du cancer bronchique chez les sujets présentant une asbestose caractérisée, surtout s'ils sont fumeurs ;
- la fréquence du mésothéliome chez des sujets exposés professionnellement, tumeur pleurale souvent maligne devant être dépistée au plus tôt en vue d'un traitement précoce.

Il n'est pas fait état du cancer de l'estomac, ni du cancer de l'appareil digestif.

- LES MOYENS DE REPARATION MEDICO-LEGALE :

Le sujet atteint d'asbestose, pour faire l'objet d'une prise en charge, doit justifier d'une exposition aux poussières d'amiante de cinq ans, et il faut que les premières constatations d'asbestose et ses complications surviennent moins de cinq ans après la fin de l'exposition. Heureusement, la législation a prévu une procédure spéciale pour prendre en charge cette maladie professionnelle lorsque l'apparition de manifestations évidentes est plus tardive.

Les sujets exposés aux risques depuis moins de cinq ans et ceux qui ne sont plus exposés depuis plus de cinq ans sont soumis au "Collège des trois Médecins". Ce "Collège" donne son avis sur le rattachement ou non de ces lésions à l'amiante, et les Caisses de Sécurité Sociale doivent suivre cet avis.

2. LES METHODES D'ETUDES

=====

DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PARTICULAIRE

=====

2.1. LE PRELEVEMENT

(7, 31, 32, 37, 89, 117, 159, 186, 230, 228)

Les techniques de prélèvement sont nombreuses mais, actuellement, il semble que l'on se tourne de plus en plus vers le procédé de filtration.

Citons toutefois :

- LE PROCEDE PAR IMPACTION utilisant un appareil nommé "cascade impactor". Cet appareil est constitué de plusieurs troncs de cônes en série, de diamètre décroissant. A la sortie de chaque cône, se trouve une plaque plus ou moins éloignée, enduite d'huile de vaseline. Les particules passent dans les cônes et, en fonction de leur vitesse et de leur taille, sont retenues sur les plaques.
- LE PROCEDE IMPINGER : le principe est semblable, mais les plaques sont remplacées par une pulvérisation d'eau qui arrête les particules. Cette méthode ne convient pas pour les particules solubles.
- LES PROCEDES PAR PRECIPITATION : ces techniques utilisent :
 - . soit des précipitateurs thermiques : il s'agit d'un fil en platine ou en nickel chauffé, tandis que les parois de l'appareil sont refroidies. L'air est aspiré lentement et les particules se déposent sur la paroi froide, d'où elles sont ensuite récupérées ;
 - . soit des précipitateurs électrostatiques : il existe une différence de potentiel croissante entre le filtre et les parois. Cette différence de potentiel est élevée. Les particules sont précipitées sur les parois en fonction de leur taille et par ordre décroissant.

- LE PROCEDE PAR SEDIMENTATION : l'air traverse une enceinte comportant des chicanes, les particules les plus grosses sédimentent, tandis que les autres sont recueillies sur des plaques vaselinées.

- LE PROCEDE DE FILTRATION (154, 159, 7, 89, 75, 143, 144) : le principe est la filtration par aspiration de l'air au travers d'un filtre soit en verre frité, soit en nylon, en Téflon, en laine de verre ou en cellulose. Le facteur important est la porosité. Le filtre retient les particules à sa surface, mais le colmatage entraîne rapidement une superposition des particules.

2.2. L'ANALYSE DES PARTICULES

L'analyse des particules comporte trois aspects qui sont :

- la morphologie ;
- le nombre ;
- la constitution.

2.2.1. . . . L'ETUDE QUALITATIVE -

Elle intéresse deux paramètres qui sont la taille et le nombre des particules et, dans certains cas, leur forme.

2.2.1.1. . . . LES METHODES D'IDENTIFICATION MICROSCOPIQUE : OBSERVATION ET COMPTAGE.

Les particules peuvent être analysées par simple observation microscopique. En effet, l'origine et la composition d'une particule peuvent parfois être déduites de la taille, de la forme, de la couleur et de la texture de la particule.

2.2.1.1.1. . . . Microscopes optiques -

(8, 75, 83, 84, 86, 89, 185, 216)

Pour l'observation en microscopie photonique, le prélèvement des particules doit être fait sur des membranes poreuses, de surface connue et portant un quadrillage (154).

- MICROSCOPE PHOTONIQUE :

Il s'agit d'un microscope classique dont le schéma du principe est décrit sur la planche n° 4, figure 1. Les possibilités de grossissements vont de 30 à 500 fois.

L'observation peut être faite :

- . en lumière incidente oblique : la source de lumière incidente est ajustée en faisant un angle de 40° avec l'horizontale. Cette méthode est réservée aux grosses particules. Il faut indiquer la possibilité d'utiliser une source émettant un rayonnement ultra-violet, ce qui permet l'étude de la fluorescence de l'échantillon ;
- . en lumière transmise : ce procédé est appliqué le plus souvent aux particules de petite taille. Pour réaliser l'observation, il est important de rendre le filtre transparent par addition d'huile à immersion, d'indice de réfraction voisin de celui du filtre ;
- . en contraste de phase : il s'agit de lumière transmise. Ce type de microscope est utilisé lorsque le matériel à observer a sensiblement le même indice de réfraction que le filtre.

Les modes opératoires sont largement décrits dans la littérature (185, 7, 89).

- LE MICROSCOPE A LUMIERE POLARISEE (dispersion staining) - (122, 67) : un type de microscope utilisé en Grande Bretagne pour le comptage des fibres est celui élaboré par Mc CRONE. Il s'agit d'un microscope à lumière polarisée. La méthode par dispersion est une technique d'identification des particules, dont le principe est fondé sur la différence existant entre l'indice de réfraction d'une particule et celui du milieu liquide dans lequel elle est immergée. Deux procédés différents reposent sur l'emploi de caches dans l'objectif du plan focal postérieur. Les deux procédés soulignent des contours particuliers par des couleurs variables. Un cache annulaire laisse passer les longueurs d'onde correspondant aux couleurs de l'ensemble particule et milieu. Un cache central montre les couleurs complémentaires de celles observées précédemment, c'est-à-dire, les longueurs d'onde réfractées par la particule dans ce milieu. Ces effets permettent l'identification systématique des substances transparentes par la dispersion des couleurs dans des milieux d'indice de réfraction connu. Ce procédé a été

utilisé pour la détermination d'indice de réfraction, pour l'identification du quartz dans le tissu pulmonaire, pour la détermination de poussières toxiques, pour le comptage des particules, pour l'identification de fragments de verre, pour l'identification des amiantes, pour la caractérisation des minéraux.

L'examen au microscope optique peut être direct, ainsi que le comptage. Les particules sont observées, comptées, mesurées et classées, en fonction de leur plus grande dimension (84, 60).

Selon le grossissement faible (x 40 fois), le comptage et la répartition granulométrique distinguent les particules supérieures à 100 μm , les particules comprises entre 50 et 100 μm . A un grossissement plus élevé (x 100 fois), l'étude porte sur des particules de taille comprise entre 5 et 25 μm ; si l'on choisit un grossissement encore plus important (x 500 fois), l'étude intéresse les particules de tailles comprises entre 1 et 5 μm .

L'emploi d'un appareil photographique permet la prise d'un cliché correspondant au champ observé. L'étude des particules se fait sur la photographie qui correspond à un document.

Selon le grossissement choisi, l'observation porte sur l'ensemble du filtre ou sur quelques quadrillages et, par extrapolation, on détermine le nombre de particules correspondant à la surface totale du filtre.

2.2.1.1.2. . Appareils de comptage automatique :

Analyseur d'images - (51)

Ces appareils analysent automatiquement l'image donnée par le microscope, sans passer par l'intermédiaire d'un opérateur. Ils sont capables d'effectuer un comptage et une étude granulométrique soit sur document photographique, soit sur l'image projetée ou télévisée donnée par le microscope.

Une caméra couplée à un écran de télévision est adaptée à un microscope. Le spécimen placé sur la platine du microscope peut être observé de façon classique, tandis que la caméra projette sur l'écran de

télévision l'image filmée. Chaque ligne correspond à un signal vidéo, et l'information qu'il donne est mise en mémoire au niveau de l'ordinateur. La calculatrice analyse ces signaux et les résultats sont affichés à la partie supérieure de l'écran et peuvent être enregistrés.

Différentes analyses peuvent être réalisées, et notamment :

- la mesure de particules sur la totalité d'un champ ou sélectionnées ;
- la répartition granulométrique des tailles ;
- la longueur projetée d'une particule ;
- la plus grande dimension ;
- la dimension moyenne ;
- la recherche de particules dont la taille est supérieure à une valeur donnée.

Selon la qualité de l'image, le système sera plus ou moins performant. Les particules transparentes sont difficiles à analyser par rapport à celles dont l'image est très contrastée.

Un certain nombre de fabricants ont mis au point des appareillages de ce type. Nous retiendrons les plus connus :

- Quantimet 720 de la Société Imanco-Metal Research, qui est certainement le plus perfectionné de ces appareils par son électronique.
- WMC de Millipore Corporation, dont la conception permet uniquement l'étude des contaminations particulières (153, 155) - Planche 1, photographie 3.
- L'Integramat fabriqué par Leitz.
- Le Timbrell-Coulter-Shearicon fabriqué par Coultronic.

Il faut retenir que ces appareils permettent une automatisation des comptages et de l'étude des particules en microscopie ; ils réduisent les risques d'erreur en les abaissant de 30 % (erreur due à l'opérateur) à 2 %. Ils facilitent l'analyse qui est plus rapide, plus objective.

C'est une méthode à la fois qualitative et quantitative qui renseigne sur de nombreux paramètres, mais il semble difficile d'envisager l'étude de particules dont la taille est inférieure à 2 μm .

2.2.1.1.3. . Microscopie électronique -

(14, 98, 142, 177, 189, 214)

Les microscopes électroniques sont très utilisés dans l'étude des particules atmosphériques. Les deux types de microscopes électroniques utilisés sont :

- le microscope électronique à transmission (M.E.T.) - (49) ;
- le microscope électronique à balayage (M.E.B.).

Nous ne détaillerons pas ici le principe de la microscopie électronique à transmission car nous abordons cette étude ultérieurement dans le paragraphe intitulé : "Matériel utilisé". Rappelons toutefois que le M.E.T. est le type de microscope électronique le plus ancien. Actuellement, ces appareils à très haute performance offrent une facilité et une sécurité d'emploi remarquables.

Nous nous arrêterons plus longuement sur le M.E.B. (22, 37, 38, 40, 82, 89, 214, 235). Il s'agit d'un microscope destiné plus particulièrement à l'étude d'échantillons massifs. L'image fournie est une image en relief apportant des renseignements topographiques.

Si le M.E.T. utilise les électrons transmis par l'échantillon, le M.E.B. utilise les électrons secondaires émis par les atomes constituant la surface de l'échantillon et les électrons rétrodiffusés qui sont renvoyés par la surface de l'échantillon quand il reçoit le faisceau incident.

La planche 5, figure 1, montre les phénomènes dus au faisceau électronique incident ayant lieu sur le spécimen.

Le faisceau électronique incident focalisé frappe la surface de l'échantillon avec un mouvement de balayage très rapide. Chaque point du spécimen frappé émet des électrons secondaires ou rétrodiffusés

qui sont captés par un détecteur. Ils sont traduits en signaux électriques amplifiés qui seront observés sur un écran. Le balayage de l'écran et celui de l'échantillon sont synchrones. La luminosité est liée au nombre d'électrons reçus par le détecteur. Le pouvoir séparateur est fonction de la finesse du faisceau électronique. L'information obtenue est tridimensionnelle. Un cliché photographique peut donner lieu à un document, il se prend extérieurement sur un écran de contrôle.

Les différences entre le M.E.T. et le M.E.B. sont liées au type d'information, l'un conduit à des données bidimensionnelles pouvant apporter des indications de structure et de composition, tandis que l'autre apporte des renseignements de surface.

Ces techniques sont beaucoup plus performantes que celles de la microscopie optique en réalisant les mêmes études :

- comptage des particules direct ou sur cliché photographique ;
- possibilité de comptage automatique avec un analyseur d'images.

2.2.1.1.4. . Les méthodes de comptage automatique des particules - (5)

Les méthodes de comptage automatique regroupent principalement deux catégories d'appareillages :

- les appareils mesurant une variation conductimétrique ;
 - les appareils utilisant un rayonnement.
- LES APPAREILS MESURANT UNE VARIATION CONDUCTIMÉTRIQUE : Compteur Coulter fabriqué par la firme Coultronc (103) - Planche 1, photographie 1.

Ce type de compteur a été utilisé dans l'étude des problèmes granulométriques. Les particules doivent être en suspension dans un liquide de résistivité connue. Les particules traversent un orifice calibré, situé entre deux électrodes auxquelles on applique une différence de potentiel.

Chaque particule qui traverse l'orifice déplace un volume de liquide correspondant à son propre volume. La résistivité de l'ensemble varie alors entre les deux électrodes, et on mesure une augmentation ou une diminution de la résistivité. Ces variations de résistivité correspondent à des variations de courant qui sont comptées automatiquement. Le choix de la dimension de l'ouverture est important car, pour un orifice donné, après étalonnage, les impulsions de courant sont proportionnelles au volume des particules qui sont alors assimilées à des sphères. Les particules comptées ont des tailles qui varient entre 0,5 et 200 μm , selon la dimension de l'orifice, le plus fin ayant un diamètre de 50 μm et le plus gros de 500 μm . L'étalonnage se fait avec une suspension de particules de taille connue.

Il faut mentionner que les particules fibreuses, comme les fibres d'amiante, les fibres de verre, peuvent difficilement être assimilées à des sphères, ce qui fausse le comptage.

La suspension de particules doit être homogène, il est indispensable d'utiliser un agitateur, en particulier si les particules à étudier sont nombreuses et de grande taille. Les particules à étudier doivent être insolubles.

- LES APPAREILS UTILISANT UN RAYONNEMENT LUMINEUX : les compteurs Royco. Ils sont de deux types (Planche 1, photographie 2)

COMPTEURS UTILISANT LA DIFFUSION DE LA LUMIERE : ils sont d'un maniement simple et ils ont été développés pour le comptage et la mesure des particules dans les atmosphères.

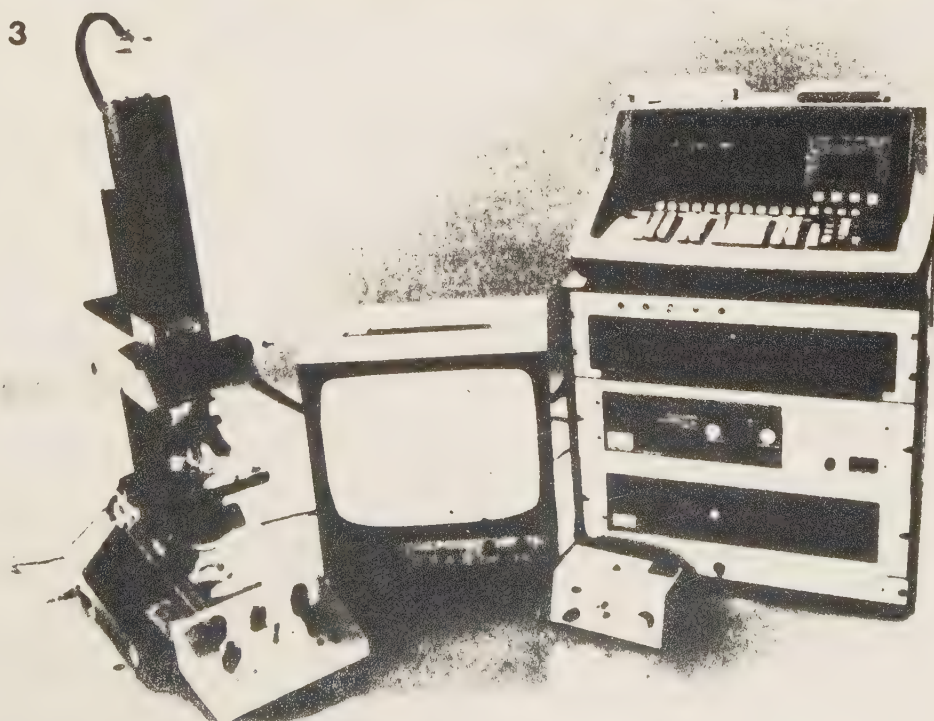
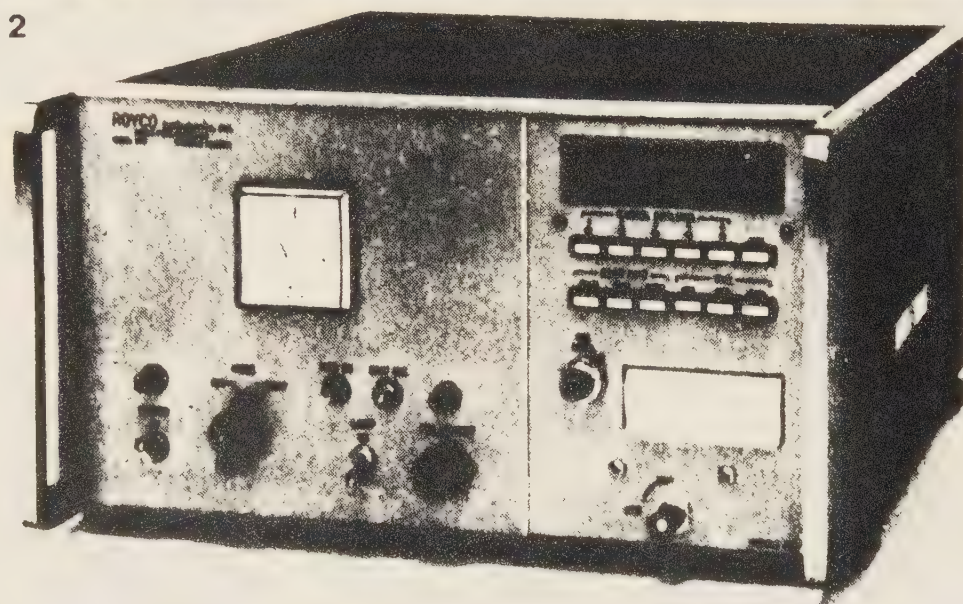
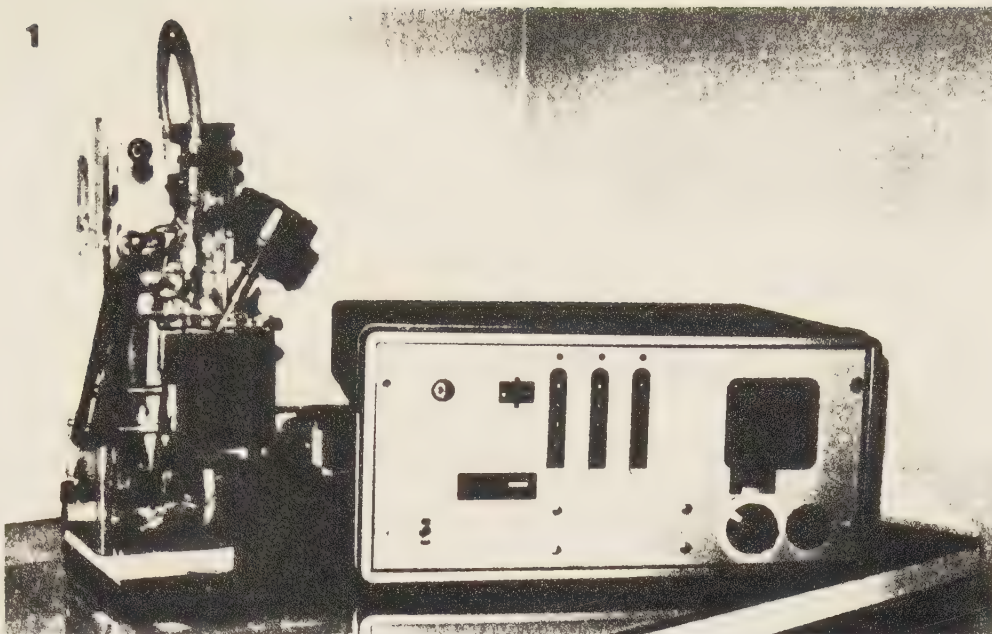
Le flux d'air traverse un rayon lumineux émis par une source de lumière. Chaque particule est à l'origine d'une impulsion lumineuse enregistrée par un photomultiplicateur. Cette impulsion est transformée en signal électrique qui est enregistré. Selon le type du photomultiplicateur, on peut sélectionner diverses tailles de particules. La dispersion de la lumière peut être étudiée sous différents angles : 180°, 90° et 30°. Plus les particules sont nombreuses, plus la diffusion augmente, on peut estimer jusqu'à 30.000 particules par minute. La sensibilité en taille peut atteindre 0,3 μm .

PLANCHE 1

Photographie 1 : Compteur Coulter.

Photographie 2 : Compteur Royco.

Photographie 3 : Analyseur d'images TMC Millipore.



COMPTEURS UTILISANT L'ABSORPTION DE LUMIERE : ce type de compteur Royco est plus particulièrement réservé aux particules en suspension dans des liquides. Cet appareil peut mesurer des particules ayant une taille de 2 μm . Il peut être utilisé en continu pour la surveillance de pollution particulaire des liquides.

Les compteurs Royco présentent un certain nombre d'avantages, dont la facilité d'emploi et la facilité d'entretien (69).

Il faut mentionner les compteurs utilisant un rayon laser pour la mesure des particules de taille inférieure à 1 μm (102).

Suivant le type d'appareillage utilisé pour la mesure des particules, les résultats seront différents, en particulier pour les particules fibreuses. Il faut indiquer que les particules servant à étalonner ces appareils sont sphériques (116, 240).

2.2.2. . . . LES METHODES D'ANALYSE DE LA CONSTITUTION CHIMIQUE DES PARTICULES -

A la suite des méthodes d'observation et de comptage, il faut envisager maintenant les méthodes d'analyse de la constitution chimique des particules. Nous citerons les méthodes les plus fréquemment rencontrées dans l'étude des particules atmosphériques.

L'analyse peut porter sur l'ensemble des particules d'un échantillon ou sur une particule isolée.

Les méthodes d'analyse peuvent être classées en méthodes chimiques et en méthodes physiques.

2.2.2.1. . . . LES METHODES CHIMIQUES D'ANALYSE. (156, 158)

- GLOBALES : elles portent sur l'ensemble des particules d'un échantillon et permettent, par des réactions colorées de chimie analytique, de rechercher systématiquement et d'identifier les éléments présents dans les poussières.

- SPÉCIFIQUES : elles intéressent une particule isolée et consistent en l'application de réactions colorées qui sont observées au microscope à fond noir : c'est la technique du "four annulaire" (156, 21, 50).

2.2.2.2. . . LES METHODES PHYSIQUES D'ANALYSE.

- GLOBALES : il s'agit de méthodes spectroscopiques permettant d'analyser l'ensemble des particules d'un échantillon.

2.2.2.2.1. . . Les méthodes spectroscopiques d'absorption -

- LA SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (I.R.) - (10, 90, 105) : elle permet l'identification et la caractérisation des composés organiques. Ces composés sont caractérisés par les liaisons de covalence qui lient les atomes entre eux. Les atomes de la classification périodique des éléments entrant dans les composés organiques sont en nombre restreint.

Les liaisons de covalence des molécules organiques vont être excitées par de l'énergie I.R. de fréquence discrète. Quand une liaison covalente est irradiée avec l'énergie de fréquence adoptée, elle va absorber cette énergie et produire de l'énergie cinétique ou de la chaleur.

L'échantillon est placé dans un faisceau de lumière I.R. La lumière transmise est dispersée par un prisme en un spectre, et l'intensité du faisceau transmis mesurée par des détecteurs. Les détecteurs traduisent le signal, qui est amplifié, sous forme de diagramme indiquant le pourcentage de lumière transmise ou la fréquence de la lumière. Par comparaison avec des spectres témoins de matériel connu, on déduit l'identité de l'échantillon.

Les appareils actuels sont capables d'analyser de faible quantité de produit. Le facteur limitant est la technique d'échantillonnage et la préparation de l'échantillon, qui sont souvent difficiles.

SLOANE (156) a développé une technique permettant l'analyse de petites quantités de matériel, comme les résidus, les contaminants et les aérosols.

- LA SPECTROPHOTOMETRIE ET LA COLORIMETRIE U.V. ET VISIBLE : certaines analyses peuvent être faites suivant ces méthodes. A partir de résidu de filtration sur filtre, on procède à une dissolution de la membrane filtrante. Par exemple : une technique décrit la détermination du fer colloïdal dans les eaux industrielles (156). Après dissolution de l'élément à étudier, la caractérisation est faite par formation d'un complexe coloré qui absorbe dans une longueur d'onde.

2.2.2.2.2. . Les méthodes spectroscopiques d'émission -

Nous retiendrons :

- la photométrie de flamme ;
- la spectroscopie d'émission d'arc ;
- la spectroscopie de fluorescence X.
- LA PHOTOMETRIE DE FLAMME (156) : c'est un type de spectroscopie d'émission couramment utilisé. Le principe repose sur l'injection du matériel à étudier dans une flamme très chaude, comme celle de l'oxyde d'acétylène. Le niveau d'énergie thermique peut provoquer une excitation électronique au sein de l'échantillon. Les électrons sont chassés de leur niveau d'énergie et, en y retournant, ils émettront une lumière dont la longueur d'onde est caractéristique de l'atome en cause.

Le facteur limitant du photomètre de flamme est la basse énergie de la source excitatrice. Cette limite est levée par l'emploi de détecteurs sensibles et de monochromateur à résolution élevée.

L'instrumentation est simple et son prix de revient peu élevé.

Les éléments principalement détectés par photométrie de flamme sont : le sodium, le potassium, le baryum, le bore, le lithium, le strontium.

- LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION D'ARC (156) - Schéma 1 :
Le spectrographe d'émission est utilisé pour la détection de faibles concentrations, voire de traces d'élément. La technique réclame un opérateur qualifié. Une fois la méthode fixée, la spectroscopie d'émission est plus rapide que les méthodes classiques.

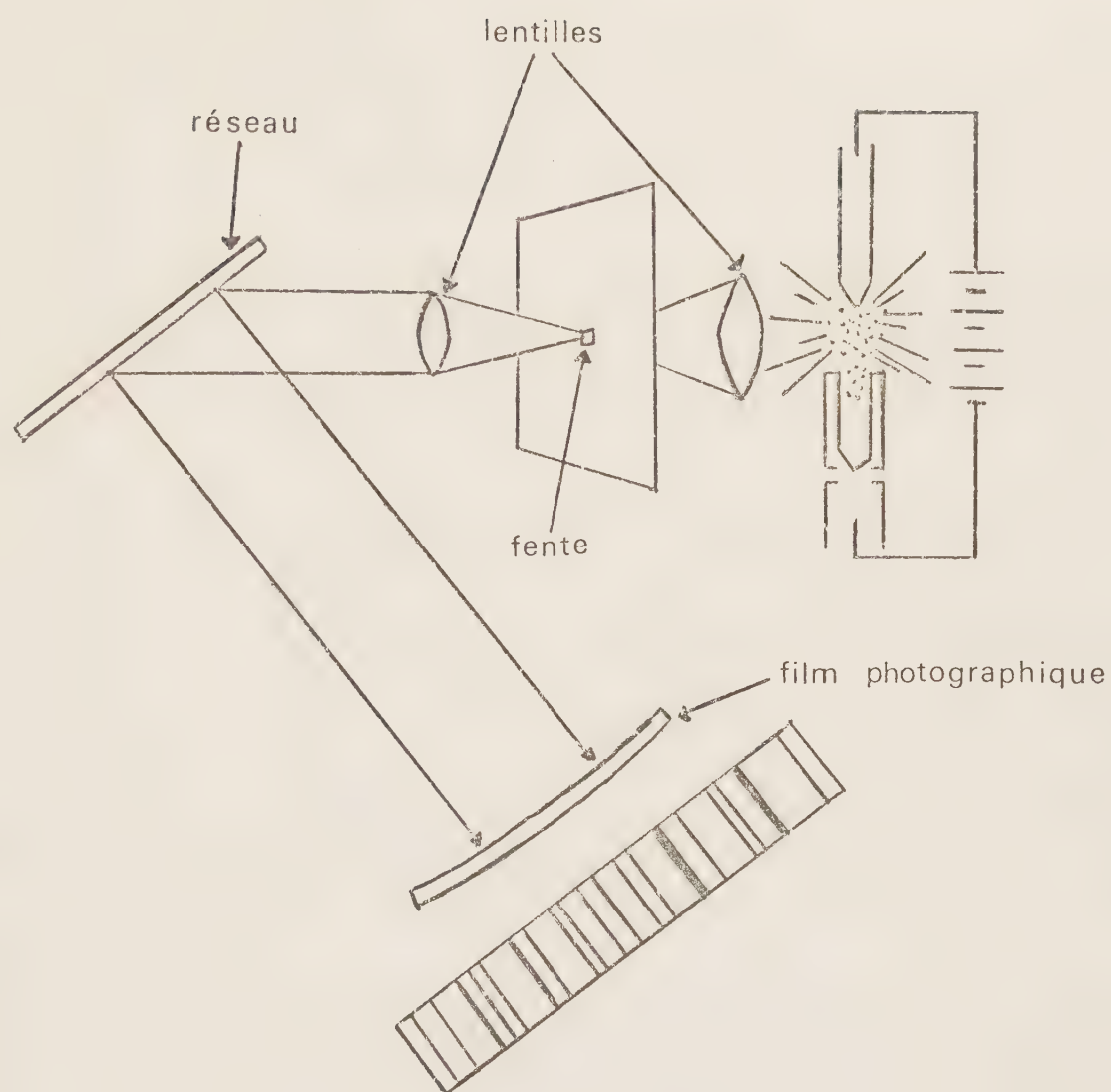
L'échantillon est placé entre les électrodes de carbone de l'appareil. Un arc traversent ces électrodes, provoquant la vaporisation de l'échantillon (la température peut atteindre 3.000°C). Lorsque les atomes du spécimen sont soumis à une telle énergie, les électrons entourant le noyau sont excités et quittent leur niveau énergétique stable pour aller sur les niveaux supérieurs. Les électrons retournent ensuite au niveau énergétique initial en cédant ce quantum d'énergie sous forme de photons caractéristiques de l'atome. La lumière émise traverse un prisme ou un réseau optique, et elle est diffractée en raies spectrales qui impressionnent un film photographique.

Ainsi, un atome particulier sera caractérisé par un nombre de raies dont les longueurs d'onde sont spécifiques. Ces longueurs d'onde ont été classées, et l'identification de l'émission principale est possible.

La recherche quantitative se fait grâce à des témoins étalons internes par comparaison et extrapolation sur des courbes.

L'analyse peut se faire directement à partir du filtre empoussiéré : un morceau de filtre est placé entre les électrodes de carbone (recherche et dosage de Beryllium).

- LA SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE X (156) - Schéma 2 :
Il s'agit d'une méthode simple et hautement spécifique pour la détermination qualitative et quantitative des éléments. La fluorescence de rayons X est plus sensible pour des éléments de numéro atomique supérieur à 11, bien qu'elle puisse s'appliquer à des éléments descendant jusqu'au numéro atomique 6.



principe de la spectroscopie par émission d'arc

Les rayons, émis par un tube à rayons X, frappent l'échantillon et produisent deux effets :

- un spectre continu, dit "blanc", de rayons X de basse énergie indépendant du numéro atomique de l'élément ;
- plusieurs séries de raies spectrales intenses ayant chacune une longueur d'onde caractéristique d'un élément. L'intensité d'une série spectrale est fonction de la quantité de substance présente dans l'échantillon et de l'intensité du faisceau de rayons X.

Les photons X de grande énergie éjectent des électrons situés sur les couches profondes. Les électrons des couches périphériques les remplacent en émettant des radiations X caractéristiques de cette transition. Ces énergies de transition et les longueurs d'onde des rayons X émis suivent une progression continue par numéro atomique.

Les rayons X émis par l'échantillon passent dans un collimateur, puis ils vont frapper un cristal dont les atomes constitutifs déterminent l'angle de diffraction régi par la loi de Bragg :

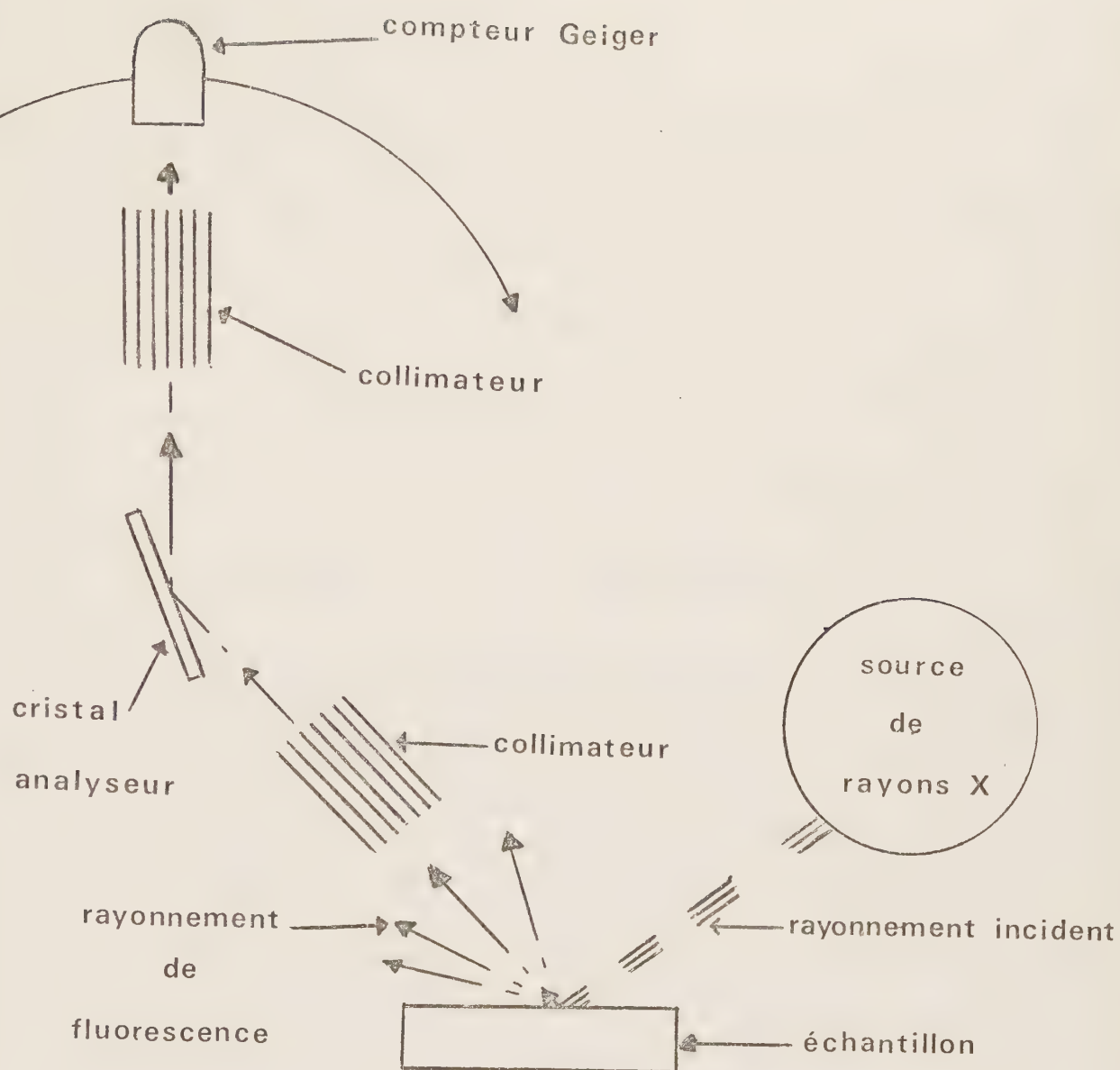
$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

En mesurant les angles de diffraction à partir du cristal, les atomes de l'échantillon peuvent être identifiés, tandis que la mesure de l'intensité des raies d'émission conduit à la détermination quantitative.

- L'ANALYSE PAR ACTIVATION (156, 25) : Les matériaux peuvent être analysés quantitativement et qualitativement grâce à une technique appelée analyse par activation, dont le principe est le suivant : une substance non radioactive, pour être analysée, est rendue radioactive par un bombardement de particules et, grâce à la mesure de la décroissance de cette radioactivité, on arrive à son identification.

Habituellement, on emploie un bombardement thermonucléaire. Le rayonnement émis est un rayonnement bêta.

L'analyse par activation nécessite un équipement coûteux ; en revanche, elle est rapide et d'une sensibilité élevée. De plus, elle conserve l'intégrité de l'échantillon et demande peu de préparation.



principe de la spectroscopie d'émission

de fluorescence X

2.2.2.2.3. . Méthodes spécifiques -

Nous les avons appelées "spécifiques" car elles permettent l'étude individuelle d'une particule. Il s'agit d'une analyse ponctuelle. A partir d'un échantillon, il faut repérer et sélectionner une particule. Pour ce faire, on utilise un système optique permettant de visualiser la particule.

Parmi ces méthodes, on trouve :

- la spectroscopie de diffraction qui regroupe :
 - . la diffraction d'électrons,
 - . la diffraction de rayons X ;
- la spectroscopie d'émission de rayons X.

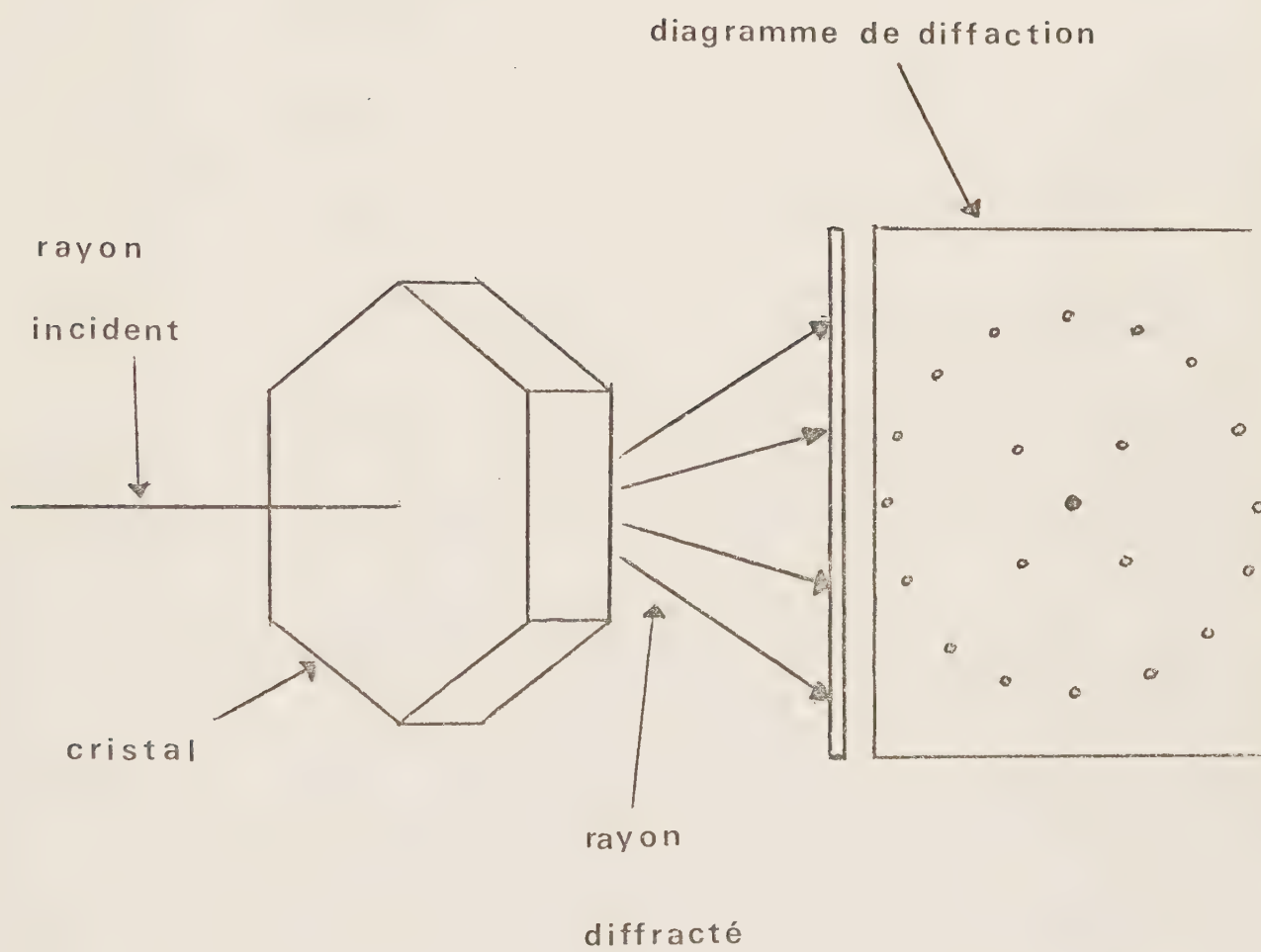
- LA SPECTROSCOPIE DE DIFFRACTION (Schéma 3) :

LA DIFFRACTION D'ELECTRONS (142, 214, 217, 184) :
 Un cristal frappé par un faisceau d'électrons se comporte comme un réseau de diffraction vis-à-vis de la lumière. Dans le cas d'un échantillon polycristallin, il y a une multitude de cristaux ultramicroscopiques qui présentent dans l'espace toutes les orientations possibles. Il y aura diffraction au niveau des cristaux qui présentent des plans réticulaires sous une incidence particulière. Les électrons diffractés forment une nappe conique admettant pour axe la direction du faisceau incident et pour sommet le point d'impact sur la particule. Ces plans réticulaires sont responsables d'anneaux qui constituent le "diagramme de diffraction". La répartition des anneaux est caractéristique du système cristallin, et la mesure de leur rayon permet de déterminer les dimensions de la maille élémentaire.

Le diagramme de diffraction est observé au niveau de l'écran fluorescent du microscope électronique.

L'identification d'un diagramme de diffraction se fait par mesure du rayon et par comparaison avec des témoins (17, 19).

LA DIFFRACTION DE RAYONS X (156, 132, 97, 108, 195) :
 le principe est le même que pour la diffraction d'électrons. Seule la nature du rayonnement change, et il faut préciser que le rayonnement X doit être monochromatique.



principe de la diffraction

d'électrons

de rayons X

- LA SPECTROSCOPIE D'EMISSION DE RAYONS X :

L'appareil utilisant l'émission de rayons X pour identifier une particule est un micro-analyseur de rayons X.

Il existe deux types de micro-analyseur qui diffèrent par les modes de détection et d'analyse :

- . le micro-analyseur de rayons X à système dispersif : c'est la spectrométrie en longueur d'onde ;
- . le micro-analyseur de rayons X à système non dispersif : c'est la spectrométrie en énergie.

LE MICRO-ANALYSEUR DE RAYONS X A SYSTEME DISPERSIF : il a été mis au point par CASTAING en 1953 et porte le nom de MICROSONDE DE CASTAING (41).

Le principe de l'appareillage est représenté sur le schéma 4.

L'échantillon est bombardé par un flux d'électrons focalisé en un faisceau de 1 μm de diamètre. Le spécimen devient alors la source d'un rayonnement X analysé en fonction de ses longueurs d'onde et des intensités correspondantes.

Le système optique permettant la visualisation des particules peut être un microscope photonique ou un microscope électronique et, dans ce dernier cas, le faisceau d'électrons est à la fois le responsable de l'image et de l'émission de rayons X. C'est la microscopie électronique analytique.

Outre la formation de l'image, il se passe donc deux choses :

- . l'émission de rayons X au niveau d'un échantillon, à savoir, d'une particule ;
- . l'analyse spectrale de ce rayonnement X.

Nous ne détaillerons pas ici la formation de rayons X dont nous rappelons le principe ultérieurement.

Nous savons que le photon X est caractérisé par une longueur d'onde (analyse spectrale) et correspond à une libération d'énergie (analyse non dispersive).

La microsonde de Castaing combine donc l'emploi d'une sonde électronique produisant l'émission de rayons X à celui de la spectrométrie X permettant leur analyse (6, 16, 17, 19, 22, 28, 118, 174, 202, 208).

Le rayonnement X émis frappe un cristal qui, grâce à ses plans réticulaires, joue le rôle de réseau de diffraction. En fonction de l'angle d'incidence, les rayons X subiront le phénomène de réflexion sélective obéissant à la relation de Bragg :

$$2d \sin \theta = k \lambda$$

d = distance entre deux plans réticulaires.

θ = angle d'incidence.

λ = longueur d'onde du rayonnement correspondant.

k = nombre entier.

Pour une incidence donnée et mesurée, le cristal va disperser le rayonnement X en certaines de ses longueurs d'onde. Les rayons X dispersés sont alors détectés par un compteur à ionisation de gaz, puis amplifiés et enregistrés.

Cette méthode permet l'analyse ponctuelle non destructive, qualitative et quantitative des éléments dont le numéro atomique est supérieur ou égal à 5 (bore inclus) - (28). L'échantillonnage doit respecter certaines conditions générales comme le polissage, la conductivité et la stabilité de l'échantillon. Le temps d'analyse est long car il faut rechercher, par déplacement du cristal, l'angle d'incidence correspondant aux rayons X émis par l'échantillon.

Les domaines d'application sont nombreux et variés :

- . analyse ponctuelle (particules) ;
- . profil de concentration ;
- . cartographie X des éléments : elle permet de connaître par des images X la répartition d'un élément dans la surface analysée ;
- . analyse quantitative.

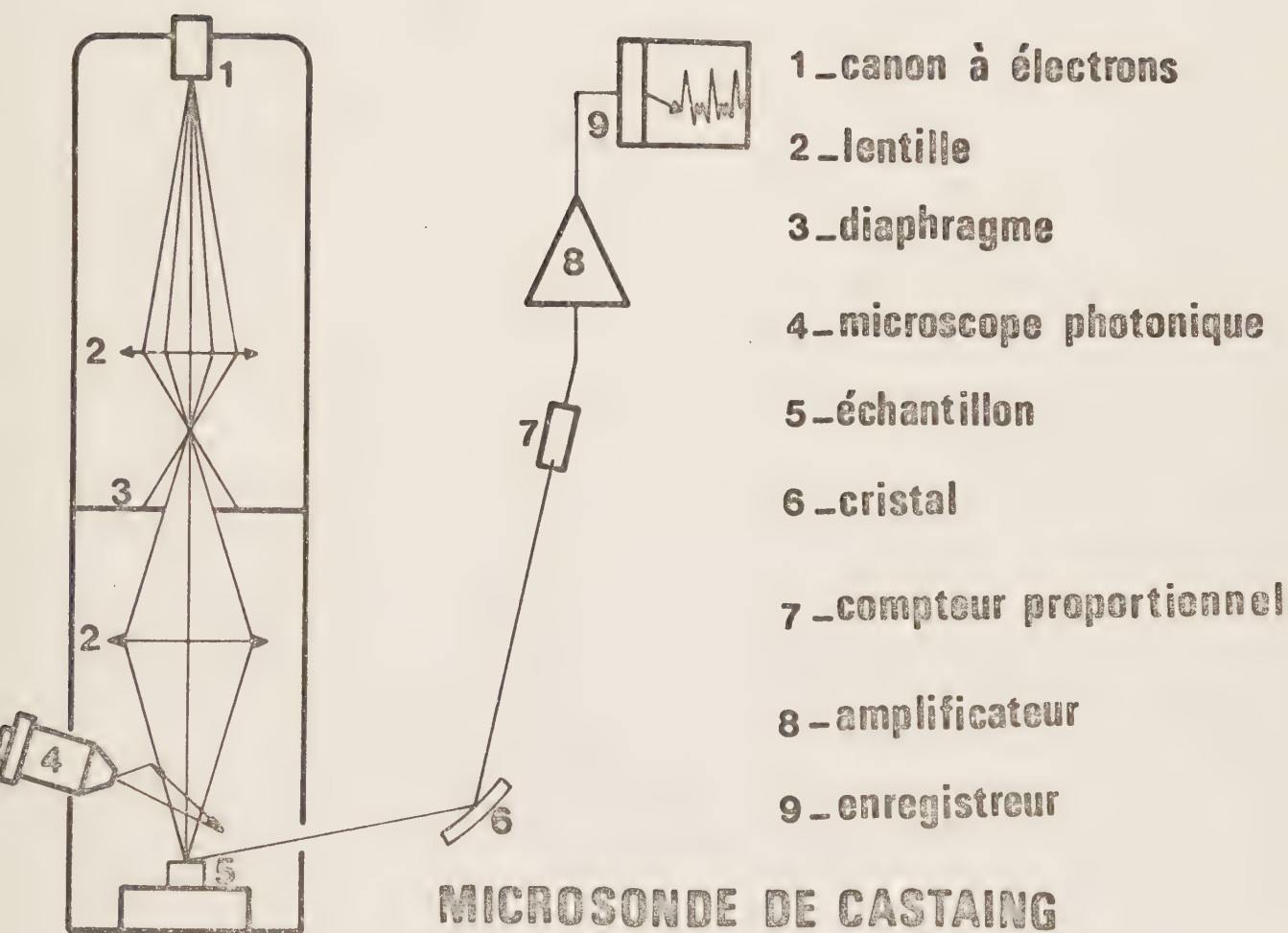


schéma 4

LE MICRO-ANALYSEUR DE RAYONS X A SYSTEME NON DISPERSIF est décrit et son principe est étudié dans la deuxième partie, au paragraphe intitulé : "Matériel utilisé".

Pour l'analyse particulière, nous avons disposé d'un microscope électronique à transmission couplé à un micro-analyseur à système non dispersif.

Deuxième Partie

E X P E R I M E N T A T I O N

L'expérimentation comprend trois parties :

- LA DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE.
 - LA METHODE D'ETUDE.
 - LES APPLICATIONS ET LES RESULTATS
DU TRAVAIL REALISE.
-

1. PRINCIPE, DESCRIPTION ET PRESENTATION

=====

DES APPAREILS UTILISES

=====

Le matériel utilisé correspond à trois
sortes d'opération :

- le prélèvement ;
- la préparation des échantillons ;
- l'observation.

1.1. MATERIEL DE PRELEVEMENT

Le matériel de prélèvement comprend trois parties essentielles :

- la tête de captage ;
- la pompe ;
- les filtres.

1.1.1. . . . LA TETE DE CAPTAGE - (44)

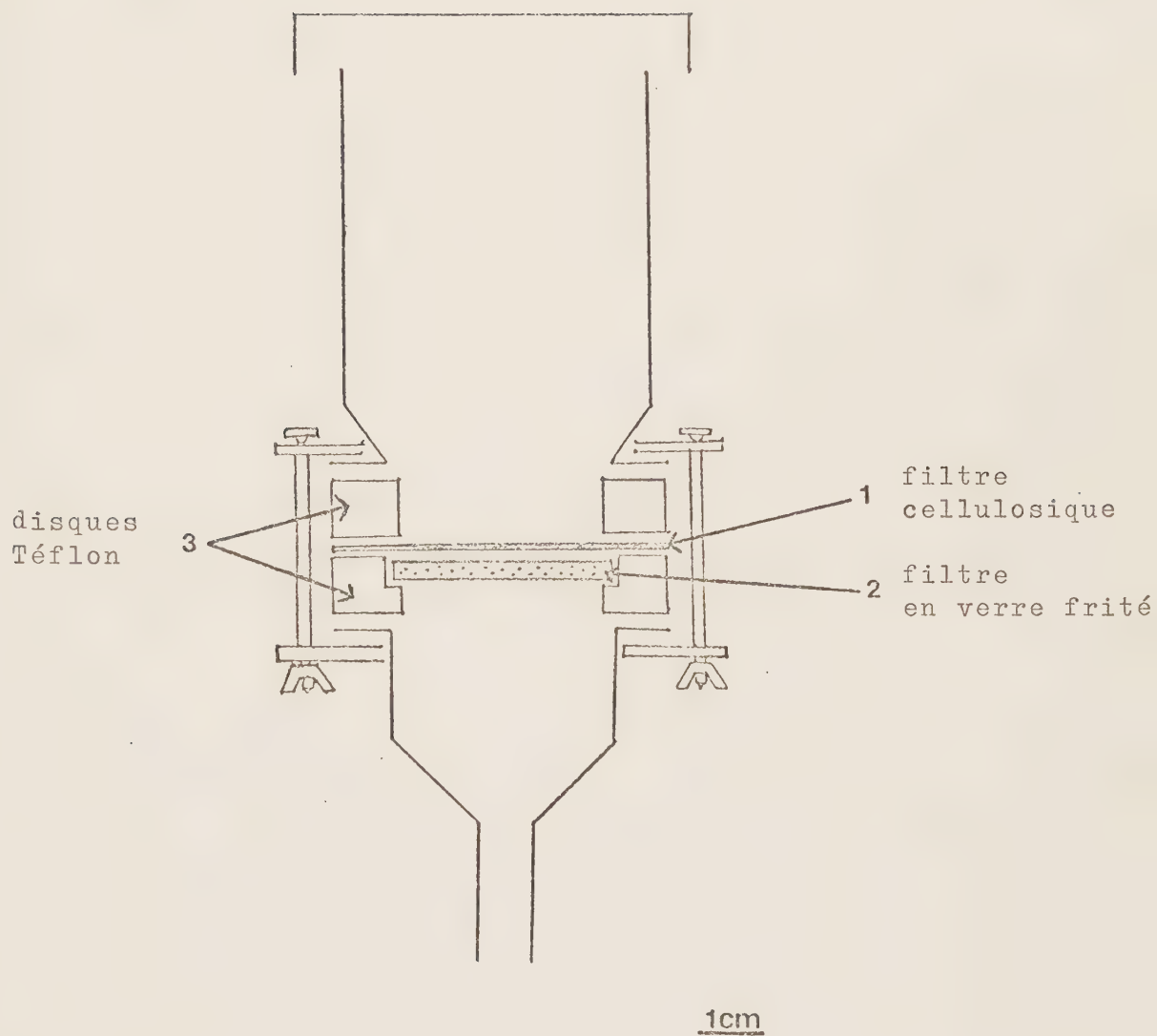
Elle est composée de deux parties comprenant de haut en bas :

- un cylindre de verre protégé par un couvercle non jointif de diamètre supérieur, empêchant le passage des grosses particules et de la pluie ;
- un entonnoir en verre constituant la partie inférieure sur laquelle peut s'adapter un tuyau en chlorure de vinyle relié par ailleurs à une pompe à vide.

Ces deux parties sont maintenues serrées par un système de deux disques avec vis et écrous à ailettes.

Entre ces deux parties en verre, est placée la membrane filtrante Millipore, de porosité choisie, de diamètre 47 mm. Celle-ci est maintenue au contact d'un filtre, en verre fritté, de porosité 100 μ m, par deux anneaux de Téflon.

La tête de captage est schématisée dans la figure suivante.



- Schéma 5 -

1.1.2. . . . LA POMPE A VIDE -

La tête de captage est reliée à la pompe à vide grâce à un tuyau souple en chlorure de polyvinyle.

La pompe à vide est du type "à membrane" ; elle pèse environ 10 kg et elle a un débit de $1,5 \text{ m}^3/\text{h}$ en fonctionnement normal. En réalité, le débit est inférieur à cause de l'arrêt cyclique de la pompe pour empêcher son échauffement. L'obstruction progressive des pores par les particules aspirées, c'est-à-dire le colmatage, a pour conséquence une perte de charge due à la faible porosité du filtre. Le débit moyen journalier est de 20 à 25 m^3 au début du prélèvement, et il atteint en fin de prélèvement 12 à 15 m^3 . Ce débit est mesuré par l'intermédiaire d'un compteur volumétrique, type compteur à gaz, relié à l'ensemble.

1.1.3. . . . LES FILTRES -

Les filtres utilisés pour les prélèvements de particules atmosphériques et de particules en milieu liquide sont des membranes filtrantes Millipore en esters de cellulose. La porosité est choisie en fonction du type de particules à étudier, du lieu où est placée la tête de captage (local ou extérieur). Les plus fréquentes sont : $1,2 \mu\text{m}$, $0,8 \mu\text{m}$, $0,45 \mu\text{m}$ et $0,22 \mu\text{m}$. Le diamètre du filtre est de 47 mm ou 25 mm, l'épaisseur de $100 \mu\text{m}$ environ.

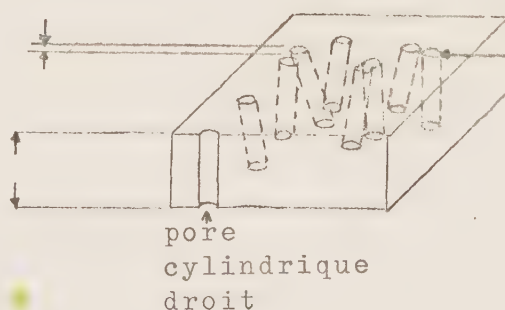
Ces filtres possèdent un certain nombre de propriétés de résistance chimique, de résistance à la chaleur, mais ils doivent être détruits par la minéralisation à 430°C et ne laisser que le minimum de cendres résiduelles. De plus, ils doivent devenir

transparents lorsqu'on dépose à leur surface quelques gouttes d'huile à immersion (154). Ceci est dû au fait que le filtre et l'huile à immersion ont des indices de réfraction voisins. Cette propriété est importante puisqu'elle permet l'examen direct des particules sur le filtre, en microscopie optique, à condition que celui-ci ne soit pas trop chargé.

Au cours de la préparation de l'échantillon, une autre catégorie de filtres est utilisée selon le mode préparatoire. Il s'agit des membranes Nucléopore. Elles sont constituées par un film en matière plastique polycarbonate caractérisé par sa résistance chimique, sa stabilité thermique, sa transparence. Leur épaisseur est de quelques $10\text{ }\mu\text{m}$. Ces membranes sont caractérisées par leurs pores ; au microscope électronique, ils sont semblables à des petits trous répartis sur une surface lisse. Le procédé de fabrication est breveté. Il consiste en une irradiation par des particules chargées. Celles-ci traversent le film et laissent des traces qui sont ensuite "décapées" en pores cylindriques et uniformes. La durée du décapage détermine la porosité (215, 86).

dimension
de pore
absolue

épaisseur :
 $10\text{ }\mu\text{m}$



jusqu'à
1 billion
de pores/cm²

- STRUCTURE DU NUCLEPORE -

- Schéma 6 -

- LES PRELEVEMENTS DE LIQUIDES :

Le principe du prélèvement est identique : les filtres sont fixés sur support en verre fritté surmonté par un entonnoir en verre où est placé le liquide. L'ensemble est maintenu par une pince métallique. Ce dispositif est fixé sur une fiole à vide reliée par un tuyau en caoutchouc à un générateur de vide.

1.2. LE MATERIEL DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

1.2.1. . . . LA HOTTE A FLUX D'AIR LAMINAIRE - (126)

Elle offre la possibilité de constituer un plan de travail propre. Cet avantage nécessaire évite de contaminer les prélèvements de particules par des particules étrangères.

La hotte à flux d'air laminaire horizontal ESI utilisée appartient à la classe 100 de propreté d'air, c'est-à-dire, pour laquelle le nombre de particules égales ou supérieures à $0,5 \mu\text{m}$ ne doit pas dépasser un total de 100 par pied cube d'air.

Au cours de notre travail, nous avons participé au contrôle de l'efficacité de la hotte. Une tête de captage, munie d'un filtre Millipore de porosité nominale $0,45 \mu\text{m}$, reliée à une pompe à vide, a été placée sous la hotte. Le volume pompé a été d'environ 50 m^3 pendant 36 heures. Le filtre a été observé en microscopie optique et en microscopie électronique (177). Il a été constaté que :

- le nombre de particules recueillies est très faible malgré le temps de prélèvement ;
- quelques rares particules ont une taille supérieure à $1 \mu\text{m}$ et sont constituées de silice ; quelques particules ont des dimensions supérieures à $5 \mu\text{m}$.

Nous n'avons pas considéré, vu leur faible nombre, que les échantillons préparés sous cette hotte risquaient d'être contaminés par ces particules.

PLANCHE 2

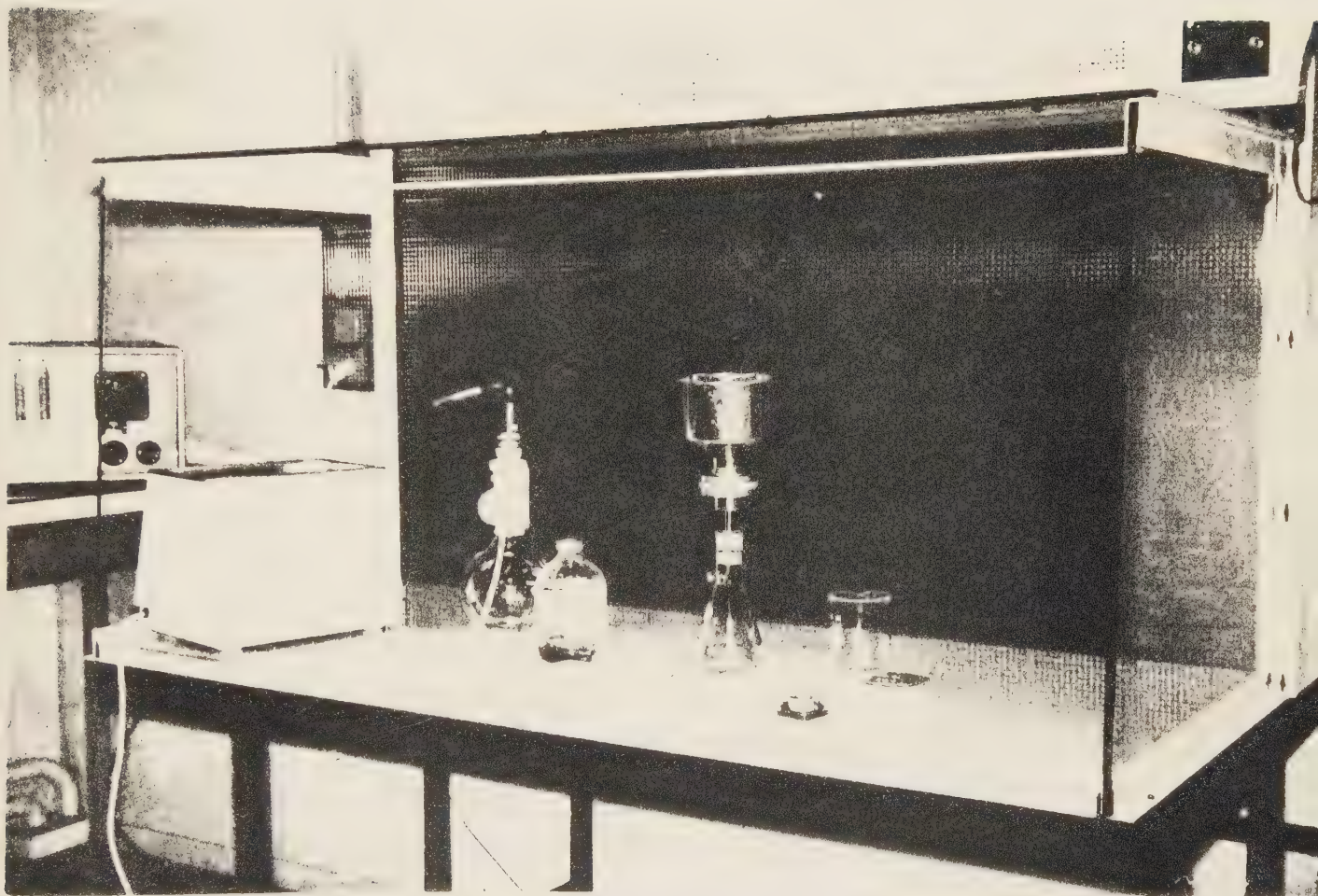
Plan de travail avec quelques-uns des accessoires
utilisés.

Parmi eux :

- Le bac de nettoyage par ultra-sons Millipore.

- Le distributeur de solvants filtrés.

- L'appareil à filtration monté sur une fiole à vide
pour la filtration des liquides.



1.2.2. . . . L'EVAPORATEUR A VIDE -

L'évaporateur à vide est utilisé pour la préparation des filtres "carbonés" dans la méthode de dissolution du filtre décrite au paragraphe 2.2.5.3. Il s'agit de l'évaporateur à vide EDWARDS. Il est constitué de deux parties :

- une partie visible, supérieure, où a lieu l'évaporation ;
- une partie invisible, inférieure, où se trouvent les pompes à vide.

- LES POMPES :

Le système de pompage est constitué par :

- . Une pompe primaire permettant d'obtenir dans l'enceinte supérieure un vide grossier de l'ordre de 10^{-1} Torr. Elle fonctionne, dans un premier temps, seule.
- . Une pompe à diffusion prenant le relai, qui conduit à un vide poussé de 10^{-4} à 10^{-5} Torrs.

L'ensemble est refroidi par une circulation d'eau.

Un piège de décontamination à azote liquide condense les vapeurs d'huile provenant de la pompe à diffusion.

- LA PARTIE SUPERIEURE :

Elle comprend une enceinte délimitée par une cloche en verre épais, où a lieu l'évaporation.

A l'intérieur, se trouvent les électrodes surmontant de quelques dix centimètres un plateau métallique mobile, sur lequel sont déposés les filtres à "carboner". Un système rotatif fixé au couvercle

de l'enceinte, donc au-dessus des électrodes, peut recevoir des échantillons épais.

Les électrodes sont constituées par deux baguettes de carbone maintenues en contact par des "griffes". Selon l'épaisseur du dépôt, le temps de passage du courant sera plus ou moins long. Le vide désiré est de 10^{-4} Torr (31).

1.2.3. . . . LES GRILLES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE -

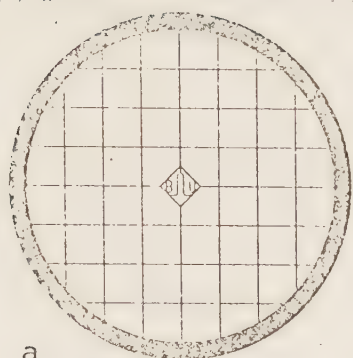
Pour l'observation au microscope électronique à transmission, la préparation de l'échantillon se termine par le montage sur une grille de microscopie. Les grilles que nous avons utilisées sont du type BALZERS UNION, à modèle standard, en cuivre. Elles sont formées par dépôt électrolytique et galvanisées, ce qui permet une définition nette des bords et des angles. Leur diamètre est de 3 mm et leur épaisseur est d'environ 20 μm . Il existe plusieurs modèles ; le modèle standard a des mailles carrées. Les grilles métalliques sont en cuivre, en nickel ou en or.

Le tableau suivant indique les données techniques de quelques grilles

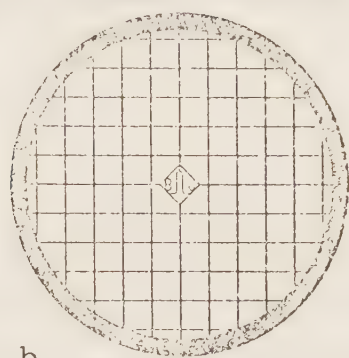
NOMBRE DE MAILLES par pouce	OUVERTURE en μm	LARGEUR DES BARRES en μm
75	293	40
100	200	50
150	127	40
200	85	40
300	53	30
400	40	23

La planche 3 présente quelques grilles du modèle standard (catalogue 1977, BALZERS UNION).

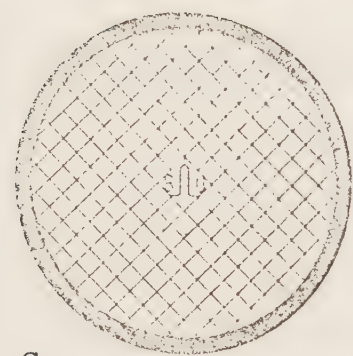
P L A N C H E 3



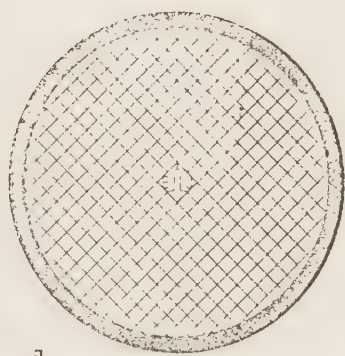
a



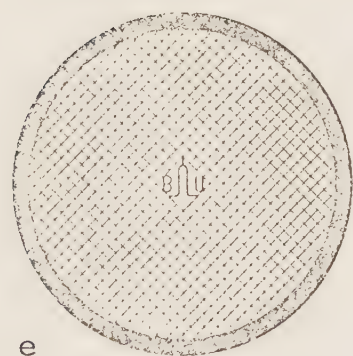
b



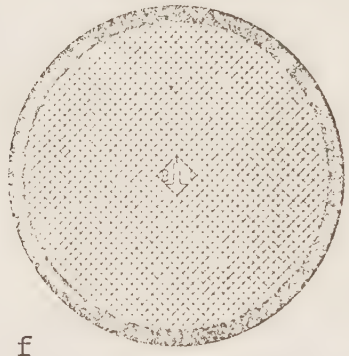
c



d



e



f

Grilles de microscopie électronique

a 75 mailles
c 150 mailles
e 300 mailles

b 100 mailles
d 200 mailles
f 400 mailles

1.3. LE MATERIEL D'OBSERVATION ET D'ANALYSE

Il comprend :

- le microscope optique à projection ;
- le microscope électronique à transmission ;
- l'analyseur de rayons X couplé au microscope électronique à transmission.

1.3.1. . . . LE MICROSCOPE OPTIQUE A PROJECTION -

Le principe bien connu est le suivant : un rayonnement incident traverse un échantillon de faible épaisseur, l'image projetée, formée par le rayonnement, est observée par un système optique appelé oculaire. Le microscope est constitué d'une source lumineuse, d'où part le rayonnement incident photonique, d'un ensemble de lentilles et de diaphragmes permettant son cheminement, d'un étage porte-objet appelé platine et où sera déposé l'échantillon, enfin d'un système d'observation constitué soit par un oculaire, soit par un film photographique. Selon le type d'investigation désiré, l'objectif sera plus ou moins performant.

Le microscope optique utilisé est un microscope REICHERT. Il est pourvu d'un dispositif de prises photographiques et muni d'un ensemble de filtres colorés. L'émulsion photographique employée est un film KODAK PAN F de sensibilité 50 ASA.

Le microscope optique nous a permis d'étudier les matériaux fibreux.

1.3.2. . . . LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE -

(14, 37, 98, 142, 177, 187, 189, 214, 241)

Le principe de base de la microscopie électronique est semblable à celui de la microscopie photonique. Cependant, un certain nombre de différences existent et portent sur les points suivants (schémas comparatifs - Planche 4, figure 1) :

- la nature et la source du rayonnement : les électrons sont substitués aux photons lumineux du microscope optique ;
- la nature des lentilles : les lentilles optiques sont remplacées par des lentilles électromagnétiques.

La présence du vide est indispensable pour permettre le libre transfert des électrons dans la colonne du microscope.

Il existe deux sortes de microscopies électroniques ; elles se distinguent notamment par la formation de l'image. Sous l'impact du faisceau d'électrons incident, il se produit, au niveau de l'échantillon, un certain nombre de phénomènes, parmi lesquels il faut retenir, plus particulièrement, la formation (Planche 5, figure 1) :

- d'électrons transmis, qui donneront naissance à l'image en transmission. L'image obtenue est bidimensionnelle : c'est la microscopie électronique à transmission (M.E.T.) ;
- d'électrons secondaires et rétrodiffusés, utilisés pour la formation de l'image en balayage. L'image est tridimensionnelle : c'est la microscopie électronique à balayage. Elle permet l'étude en relief de l'échantillon qui peut être massif. Elle apporte des renseignements topographiques ;
- de rayons X qui permettent la micro-analyse.

PLANCHE 4

Figure 1 : Schémas comparatifs des principes du microscope optique à projection et du microscope électronique à transmission.

Figure 2 : Schéma descriptif d'un microscope électronique à transmission.

- 1 : Canon à électrons.
- 2 : Faisceau d'électrons.
- 3 : Diaphragme.
- 4 : Porte-échantillon.
- 5 : Lentilles condenseurs.
- 6 : Lentille objectif.
- 7 : Lentille projecteur.
- 8 : Lentille intermédiaire.
- 9 : Ecran fluorescent escamotable.
- 10 : Boîtier de plaques photographiques.

FIGURE 1

MICROSCOPE PHOTONIQUE

lampe
condenseur

objectif

oculaire



lentille
optique



MICROSCOPE ELECTRONIQUE

canon à électrons
condenseur

objectif

projecteur



lentille
magnétique

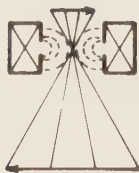


FIGURE 2

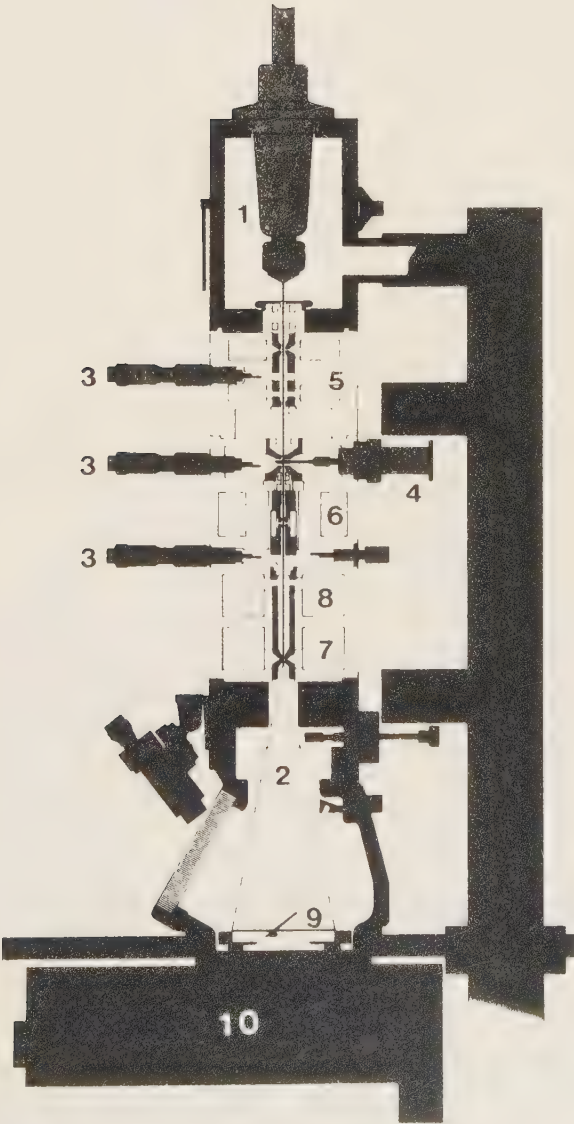
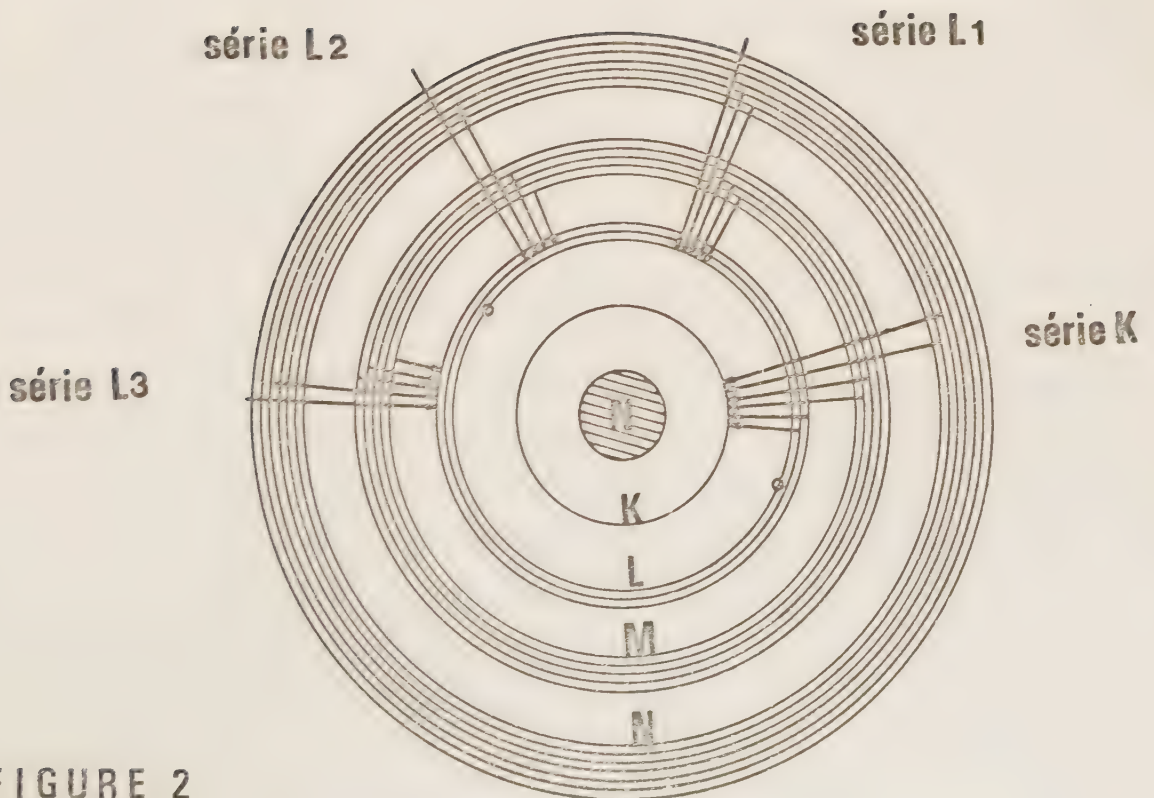
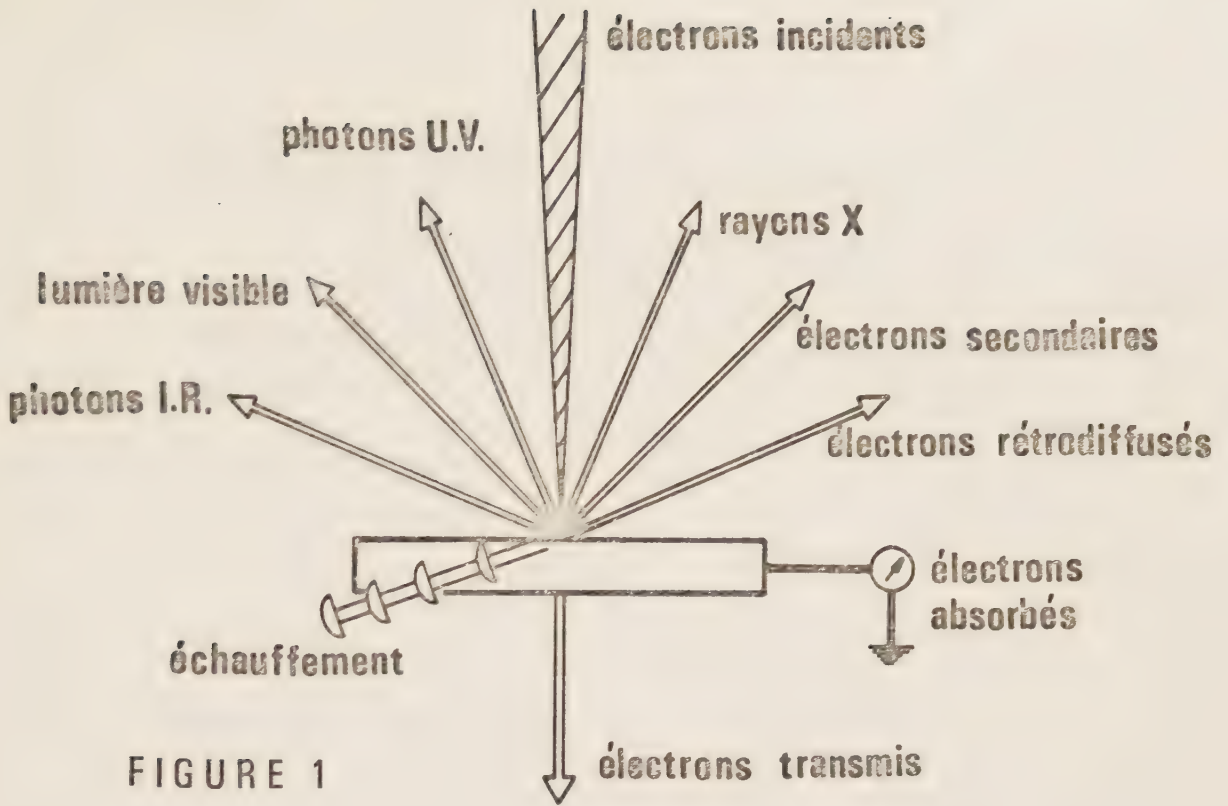


PLANCHE 5

Figure 1 : Schéma représentant les phénomènes qui ont lieu au niveau de l'échantillon sous l'impact d'un faisceau d'électrons.

Figure 2 : Emission des rayons X : transitions électroniques possibles.



1.3.2.1. . . DESCRIPTION DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE.

Le microscope électronique utilisé pour ce travail est un microscope électronique à transmission PHILIPS EM 300 (Planche 4, figure 2). Il comprend deux parties :

- la colonne ;
- les organes annexes.

1.3.2.1.1. . La colonne -

1.3.2.1.1.1. Le canon à électrons.

Il est à l'origine de la production des électrons qu'il concentre en un pinceau fin, légèrement divergent. Le type d'émission est l'émission thermionique. Un filament de tungstène en forme de V est fortement chauffé par le passage d'un courant de quelques ampères sous une tension élevée. Il émet des électrons qui, sous le vide, sont accélérés, ainsi que par une différence de potentiel existant entre la cathode et l'anode. Ils sont ensuite dirigés dans la colonne du microscope.

1.3.2.1.1.2. Les lentilles.

Il s'agit de lentilles électromagnétiques disposées dans l'ordre suivant :

- Les LENTILLES CONDENSEURS : elles sont doubles. Leur rôle est de maintenir un réglage continu de l'éclairage et de concentrer le faisceau d'électrons. Ceci peut être réalisé sur une surface de 1 μ m de diamètre. Leur action est importante pour la micro-analyse par émission de rayons X et pour la diffraction d'électrons.

- La LENTILLE OBJECTIF : elle sert à la formation de la première image de l'objet.
- Les LENTILLES PROJECTEURS : elles sont au nombre de deux ou trois et sont responsables des grandissements et des conditions nécessaires à la diffraction (lentille intermédiaire), ainsi que de l'agrandissement de l'image et de sa projection sur l'écran fluorescent d'observation (lentille de projection).

1.3.2.1.1.3. La chambre-objet.

Elle est formée d'une platine et d'un porte-échantillon. Ce dernier est le support des grilles de microscopie destinées à porter les échantillons à étudier.

1.3.2.1.1.4. La chambre d'observation.

Elle est constituée par un triple hublot dont les fenêtres en verre très épais renferment un sel de plomb. L'image se forme sur un écran fluorescent sous l'impact des électrons. Cet écran escamotable peut basculer, si nécessaire, pour permettre une prise photographique.

1.3.2.1.2. . Les organes annexes -

Ils comportent en particulier le système de production du vide.

Le vide nécessaire au libre parcours des électrons est important : de l'ordre de 10^{-5} Torr. Les pompes sont de trois types :

- une pompe à palettes, responsable d'un vide primaire ;

- une pompe à diffusion d'huile provoquant un vide plus important ;
- une pompe à diffusion de mercure assurant un vide encore plus grand.

Ces pompes doivent être efficaces rapidement, et un automatisme permanent doit en assurer le fonctionnement.

Il faut préciser que :

- les tensions d'accélération possibles sont 20, 40, 60, 80 et 100 KV ;
- un container de décontamination à azote liquide provoque la condensation des vapeurs d'huile provenant des pompes, évitant de se déposer sur les pièces intérieures de la colonne ;
- un système de prises de vues par plans films photographiques offre la possibilité de prendre des clichés ;
- sur option, le microscope PHILIPS EM 300 dont nous disposons a été pourvu d'une platine goniométrique qui permet une inclinaison du porte-objet de $\pm 60^\circ$ autour de son axe horizontal.

1.3.3. . . . LE MICRO-ANALYSEUR EN ENERGIE DES RAYONS X - (74, 92, 109, 177, 178, 203)

Nous envisagerons successivement deux étapes :

- l'émission des rayons X ;
- l'analyse par spectrométrie en énergie de ces rayons X (204).

1.3.3.1. . . . RAPPEL PHYSIQUE DU PRINCIPE DE L'EMISSION DES RAYONS X. (200)

Lorsqu'un électron incident chargé d'une certaine énergie cinétique frappe un atome-cible, il lui transmet son énergie en le faisant passer de l'état fondamental à un état excité instable, en chassant un électron des couches profondes. Le retour à l'état

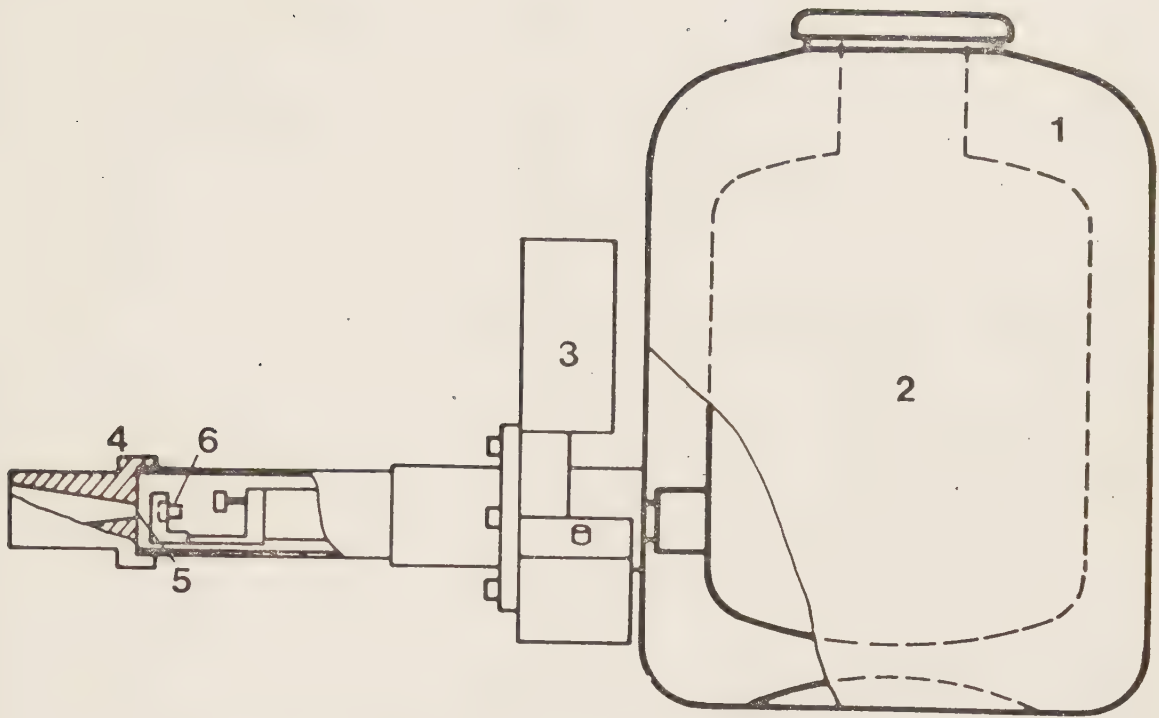
fondamental se fait par transition d'un électron des couches périphériques vers la couche libre. Cette transition est accompagnée d'une libération d'énergie. Celle-ci se traduit par la formation d'un photon X caractérisé par une longueur d'onde et une énergie qui sont fonction de la structure électronique de l'atome-cible (Planche 5, figure 2).

1.3.3.2. . . ANALYSE DES RAYONS X EN ENERGIE. (Schéma 7)

Il s'agit de la spectrométrie non dispersive. Les rayons X émis par l'échantillon sont captés par un détecteur solide au silicium-lithium. A ce niveau, les rayons X perdent leur énergie en produisant des photo-électrons dont le nombre est proportionnel à la perte énergétique. Ces photo-électrons sont transformés en impulsions électriques qui seront amplifiées, puis classées dans les mémoires d'un sélecteur multicanaux, et apparaîtront sur un écran cathodique sous la forme d'un spectre d'émission X en fonction de l'énergie (74).

Cette méthode d'analyse est rapide et elle permet l'obtention de résultats qualitatifs et quantitatifs. Les résultats quantitatifs sont obtenus par l'intégration des aires des pics, puis par comparaison avec des témoins, il est possible de connaître les pourcentages de différents éléments dans un échantillon. Ceci se fait automatiquement si l'on dispose de l'appareillage complet qui comprend, en plus, un calculateur et une imprimante.

Le micro-analyseur que nous avons utilisé est du type EDAX 707 B (Planche 6, photographie 1).



MICRO ANALYSEUR EN ENERGIE

1_vase dewar

2_azote liquide

3_préamplificateur

4_collimateur

5_fenêtre de béryllium

6_détecteur Si(Li)

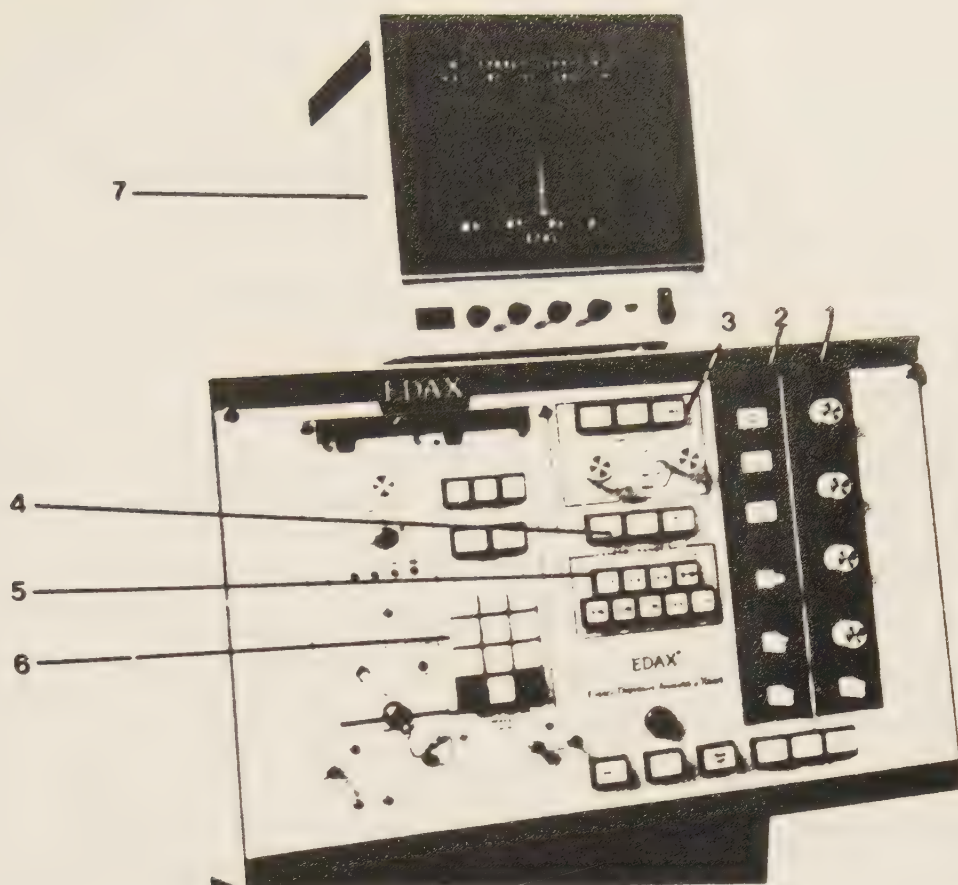
PLANCHE 6

Photographie 1 : Ecran vidéo et tableau de commande
du micro-analyseur EDAX 707 B.

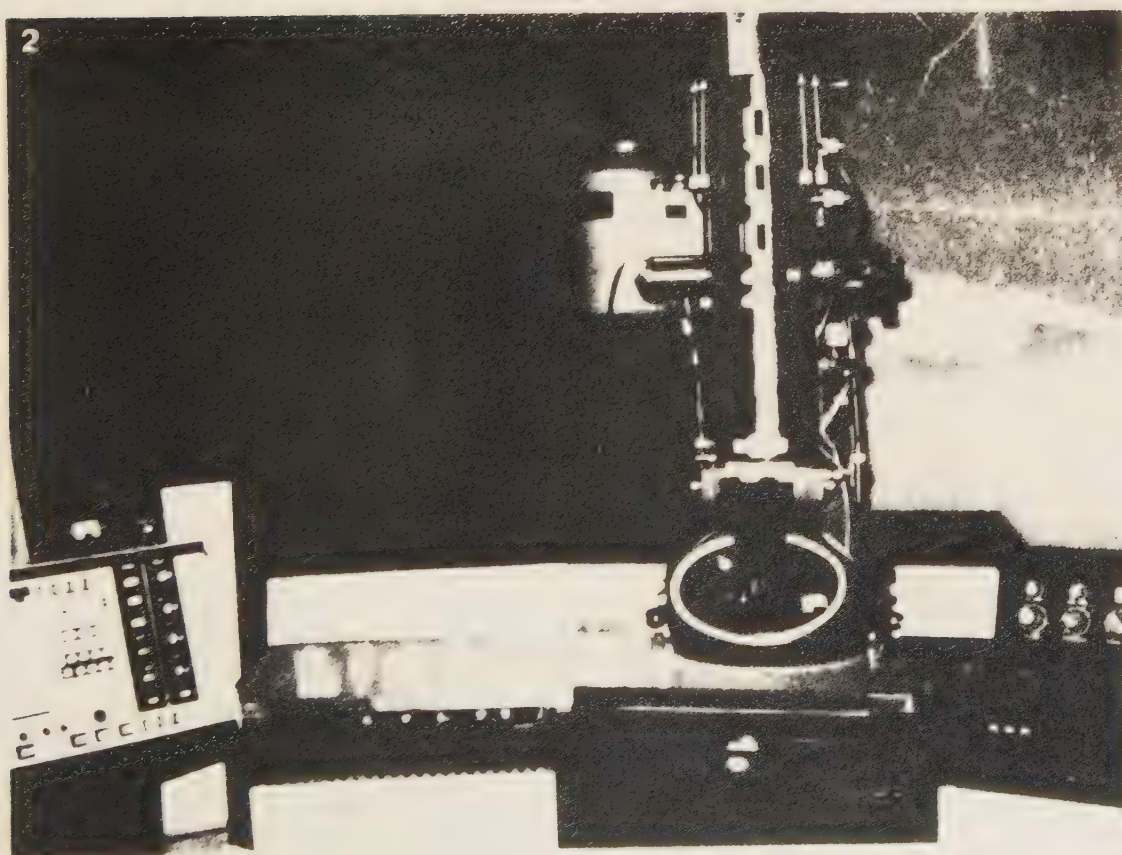
- 1 : Affichage des données.
- 2 : Sélection des fenêtres.
- 3 : Durée du temps d'analyse.
- 4 : Choix des mémoires (A et B).
- 5 : Gamme d'énergie.
- 6 : Commandes d'identification des pics.
- 7 : Ecran vidéo.

Photographie 2 : Microscope électronique à transmission
PHILIPS EM 300 (C.M.E.P.U.), couplé au
micro-analyseur de rayons X EDAX 707 B.

1



2



L'analyseur multicanaux est constitué de 800 canaux répartis en deux mémoires de 400 canaux.

Chaque analyse peut être programmée suivant trois fonctions :

- la hauteur du pic d'émission ;
- le temps ;
- l'intégration des pics d'émission, c'est-à-dire la surface située sous la courbe.

Les pics sont identifiés suivant leur position sur une échelle d'énergie, dans laquelle les raies K, L ou M, ont pour chaque élément une valeur particulière. Avant de commencer l'analyse d'un échantillon, il faut choisir la gamme d'énergie dans laquelle on désire travailler, ce qui permet de disposer alors d'une ou deux mémoires.

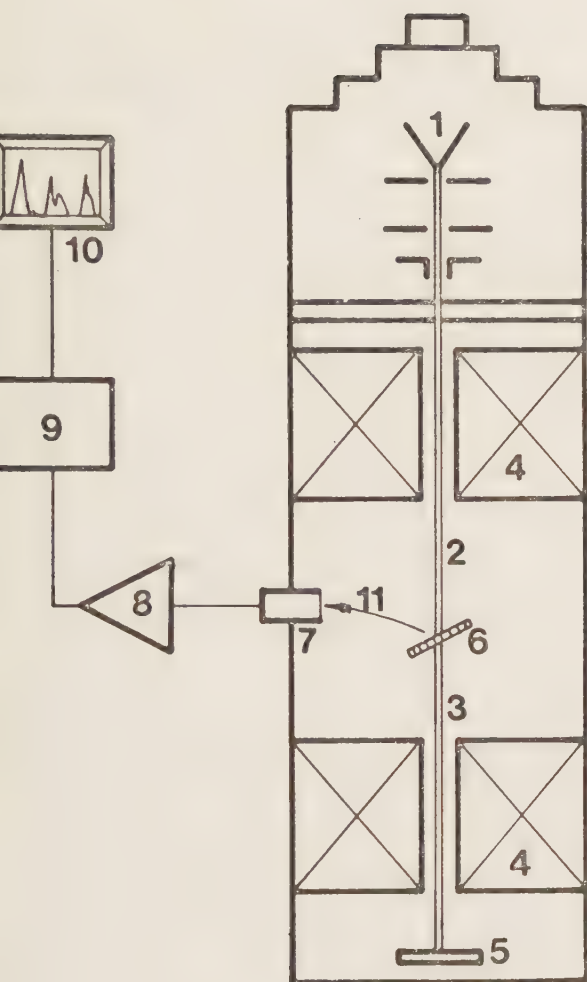
Gamme d'énergie en KeV	Nombre d'électrons-volts par canal	Nombre de mémoires
0 - 4	10	2
0 - 8	20	2
0 - 16	20	1
4 - 12	20	2
8 - 16	20	2
12 - 20	20	2
0 - 20	50	2
0 - 40	50	1
0 - 40	100	2

Lorsqu'on dispose de deux mémoires, il est possible de comparer les spectres enregistrés sur chacune d'elles par superposition.

La gamme d'énergie la plus fréquemment utilisée a été celle comprise entre 0 - 40 KeV, 100 électrons volts par canal, deux mémoires, car elle offre le maximum de possibilités pour l'identification.

Chaque spectre d'émission de rayons X intéressant peut être photographié à l'aide d'un boîtier photographique adapté devant l'écran vidéo et équipé d'un film Kodax tri X de sensibilité 400 ASA.

L'ensemble constitué par le microscope électronique à transmission et le micro-analyseur permet la micro-analyse électronique analytique à transmission (110) dont le principe est décrit sur le schéma 8 et sur la planche 6, photographie 2 (223).



MICROSCOPE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION

- 1 - canon à électrons
- 2 - électrons incidents
- 3 - électrons transmis
- 4 - lentilles électromagnétiques
- 5 - écran fluorescent - plaque photographique
- 6 - échantillon
- 7 - détecteur Si(Li)
- 8 - amplificateur
- 9 - analyseur multicanaux
- 10 - écran TV
- 11 - rayons X

schéma 8

TABEAU RECAPITULATIF DES CARACTERISTIQUES
DU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

SPECIMEN	Mince (100 - 1000 Å) ; les électrons le traversent et on obtient ainsi des renseignements sur sa structure interne.
ECLAIREMENT	Un faisceau large éclaire la totalité du champ de vision comme dans le microscope optique.
FORMATION DE L'IMAGE	Certains électrons sont dispersés au cours de la traversée du spécimen (de même qu'il y a absorption et réfraction de lumière dans un spécimen examiné au microscope optique). L'image est formée par des lentilles de concentration situées après le spécimen (comme dans le microscope optique).
OBSERVATION DE L'IMAGE	Après la dernière lentille, sur un écran fluorescent intérieur qui convertit directement les électrons en lumière.
POUVOIR SEPARATEUR	Déterminé principalement par la qualité et les aberrations de la première lentille de formation d'images. On obtient couramment un pouvoir séparateur d'environ 2 Å.
CONTRASTE	Résulte de variations de la dispersion des électrons en différents points du spécimen, par suite de variations du numéro atomique et/ou de l'épaisseur du spécimen. Plus les atomes sont lourds, ou plus le spécimen est épais en un endroit donné, plus l'image est sombre en ce point.
TYPE D'INFORMATION	En général, bidimensionnelle, avec des indications sur la composition. On obtient parfois une information tridimensionnelle sur des structures très petites.
PHOTOGRAPHIE	S'effectue à l'intérieur. L'image électronique tombe directement sur l'émulsion, sans conversion intermédiaire en lumière.

2. L A M E T H O D E

=====

La méthode d'étude comprend trois parties importantes :

- l'échantillonnage ;
- la préparation de l'échantillonnage en vue de la microscopie ;
- la méthodologie d'analyse.

2.1. L'ECHANTILLONNAGE

Le prélèvement est différent suivant que l'on étudie l'air ou un milieu liquide. Nous envisagerons successivement :

- les prélèvements atmosphériques ;
- les prélèvements de liquides.

2.1.1. . . . LES PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES -

Les prélèvements d'air sont faits par aspiration sur filtre synthétique.

Nous avons vu précédemment l'étude du matériel de prélèvement (§ 1.1.), rappelons cependant, en ce qui concerne le matériel que nous avons utilisé, qu'il est constitué par :

- une tête de captage ;
- une pompe à air munie d'un compteur volumétrique.

Ces deux éléments sont reliés par un tuyau souple en chlorure de vinyle.

Les échantillons atmosphériques étudiés sont des atmosphères de locaux. Nous verrons par la suite les caractéristiques de ces locaux.

Il s'agit :

- soit de locaux de travail où le prélèvement a été volontairement orienté sur les particules provenant de l'activité humaine (atelier de soudage) ;
- soit de locaux d'habitation (séjour, chambre, cuisine) ;

- soit de locaux fréquentés par le public (bibliothèque, restaurant, gymnase, salle de classe, bureaux), dans lesquels le prélèvement a porté sur l'atmosphère globale du local dans le but de rechercher la présence éventuelle d'amiante.

2.1.1.1. . . PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES DANS UN ATELIER DE SOUDAGE.

- MODALITES D'ECHANTILLONNAGE :

La tête de captage a été placée à proximité du travail de soudure ; la période d'échantillonnage est de quelques minutes, ce qui représente une quantité de poussières suffisante pour la préparation de l'échantillon.

Le débit volumétrique est de 25 l/mn.

Les particules sont recueillies par aspiration sur filtre Millipore de porosité nominale 1,2 μ m (type HAWP 04700) - (154).

2.1.1.2. . . PRELEVEMENTS ATMOSPHERIQUES DANS DES BATIMENTS IGNIFUGES PAR PROJECTION DE MATERIAU A BASE D'AMIANTE.

- MODALITES D'ECHANTILLONNAGE EN VUE DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE :

Il n'existe aucune normalisation. Il est conseillé, cependant, de faire des prélèvements de longue durée (1-2 semaines) pour réaliser une moyenne dans le temps (207).

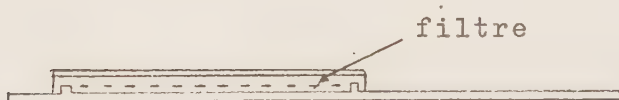
Les captages ont eu lieu dans des locaux vides, portes et fenêtres fermées, afin de diminuer les

courants d'air importants et de ne pas modifier le mode de ventilation existant. Les filtres sont positionnés de façon à ne recueillir que les particules dites "respirables" (231). Les têtes de captage sont placées à une hauteur variant entre 2 mètres et 2,50 mètres, orientées, de manière à éviter la capture de grosses particules à vitesse de sédimentation rapide, vers le bas, en un point ne se trouvant pas sur le trajet porte - fenêtre où règne toujours un déplacement d'air. L'orifice de sortie d'air de la pompe est placé à distance la plus importante possible de la tête de captage, car il est responsable de tourbillons et générateur de particules de carbone.

Le débit volumétrique est d'environ 5 l/mn.

Ce procédé d'échantillonnage simule assez bien les conditions de l'inhalation humaine des particules.

Les prélèvements sont faits par aspiration sur filtre Millipore de porosité 0,45 μm (référence HAWP 04700) et les filtres chargés sont placés dans des boîtes supports Millipore (154) destinées au transport.



BOITE SUPPORT DESTINEE AU TRANSPORT

2.1.2. . . . LES PRELEVEMENTS DANS UN MILIEU LIQUIDE -

Les particules sont recueillies par micro-filtration d'un certain volume de liquide. Il peut s'agir de divers liquides (117) :

- eau (surface, nappe, eaux de table) ;
- boissons alimentaires : vins, cidres, bières, jus de fruits, sodas.

Les prélèvements que nous avons effectués ont été faits sur des vins.

- MODALITES D'ECHANTILLONNAGE :

Après une agitation manuelle par retournement de quelques minutes, nous avons mesuré dans un ballon jaugé un volume V . Ce volume V a été filtré par aspiration à l'aide du vide sur une membrane filtrante Millipore de porosité $0,45 \mu\text{m}$ (type HAWP 04700).

Cette expérimentation en milieu liquide a porté sur le vin, mais elle peut s'adapter à tous les types de liquides à condition de choisir un filtre de nature et de porosité adéquates.

2.2. METHODES DE PREPARATION DES ECHANTILLONS

La préparation des échantillons doit répondre à certains impératifs, et notamment à celui d'empêcher la contamination par des particules étrangères au prélèvement.

Dans ce but, il a été nécessaire d'utiliser un plan de travail équipé de matériel nous permettant de nous placer dans les conditions optimales de propreté.

- DESCRIPTION DU PLAN DE TRAVAIL :

Le plan de travail comprend :

- . un poste de travail situé sous une hotte à flux d'air laminaire horizontal ESI dont l'efficacité a été contrôlée (§ 1.2.1.) ;
- . un ensemble d'appareils comprenant :
 - un bac de nettoyage à ultra-sons Millipore ;
 - un distributeur de solvants filtrés Millipore ;
 - du matériel annexe de filtration, dont :
 - une gamme de filtres Millipore en esters de cellulose de différentes porosités et de diamètres variés :

porosité	diamètres	
0,8 μm	47 mm	25 mm
0,45 μm	47 mm	25 mm
0,22 μm		25 mm

des supports en matière plastique, de diamètre : 25 mm ;

des pinces plates Millipore pour la manipulation des filtres ;

- . du matériel de verrerie comprenant des récipients de contenances diverses :

ballons jaugés (50, 100, 250 ml) ;
béchers (10, 25, 50, 100 et 250 ml) ;

pipettes graduées (2, 5 et 10 ml) ;
 pipettes de précision (2 et 5 ml) ;
 éprouvettes graduées (10 ml) ;
 cristallisoirs ;
 pipette type Pipetman 20 ;

- . lames de verre ;
- . lamelles ;
- . barreau de verre ;
- . boîtes de Pétri en verre ;
- . filtre sans cendres Durieux.

Nous avons, en outre, pris des dispositions particulières :

- le matériel de verrerie a été nettoyé avec des solvants filtrés sur filtre Millipore de porosité 0,8 μm ;
- trois solvants de nettoyage ont été utilisés dans l'ordre suivant : eau distillée - éthanol RP - forane 113 UK ;
- les solvants (dichloro 1-2 éthane et eau distillée) employés dans la préparation des films destinés à la microscopie électronique à transmission ont été filtrés sur Millipore 0,45 μm .

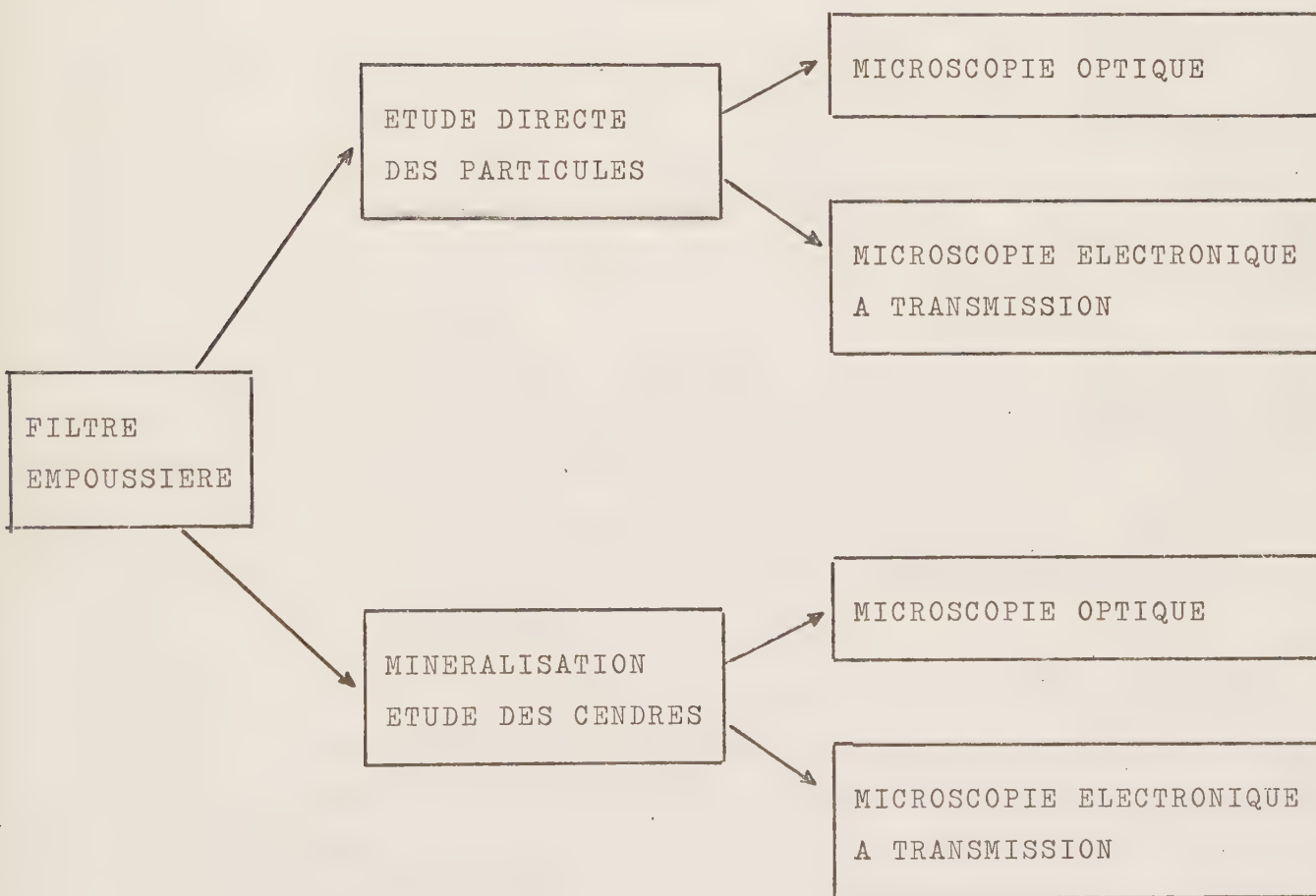
Toutes ces précautions étant prises, il faut maintenant développer les différentes méthodes de préparation de l'échantillon pour la microscopie optique et la microscopie électronique. Selon le type de microscope, cette préparation sera plus ou moins longue, plus ou moins délicate.

A la suite du prélèvement, nous disposons d'un ensemble de poussières ou de particules de nature organique et minérale, réparties sur le filtre. Quel que soit le moyen d'observation, il est impératif que la dispersion et la répartition des particules sur le support d'observation soient les plus représentatives de celles existant sur le filtre.

A partir de ce filtre chargé de particules, nous pouvons envisager deux possibilités d'études :

- une étude directe du filtre ou d'une partie du filtre chargé de particules en microscopie optique et en microscopie électronique à transmission (M.E.T.) ;
- une étude après minéralisation à haute température, donc après destruction du filtre et de la matière organique. Dans ce cas, seule persistera la matière minérale.

Ces deux possibilités sont résumées dans le schéma suivant :



Étudions successivement chacun des cas.

2.2.1. . . . PREPARATION EN VUE DE L'ETUDE DIRECTE
DU FILTRE EMPOUSSIERE EN MICROSCOPIE OPTIQUE -

Le filtre chargé de particules est opaque aux rayons lumineux. Les membranes filtrantes utilisées pour le prélèvement peuvent être rendues transparentes par addition d'huile à immersion.

- MODE OPERATOIRE :

Le filtre est déposé sur une lame de verre propre, à proximité d'une goutte d'huile à immersion que l'on met en contact avec le filtre en inclinant la lame. Aussitôt, le filtre est rendu transparent. Ceci s'explique par le fait que l'huile à immersion et le filtre ont des indices de réfraction voisins (154). La lame est alors placée sur la platine du microscope, prête pour l'observation.

2.2.2. . . . PREPARATION DE L'ECHANTILLON EN VUE DE L'ETUDE DIRECTE
EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE PAR TRANSMISSION - (214, 14, 187, 12)

La préparation de l'échantillon en vue de la microscopie électronique à transmission comprend plusieurs étapes.

Le filtre Millipore, sur lequel reposent les particules, est opaque. Il faut lui substituer un support transparent au faisceau électronique. Ce support repose sur une grille de 3 mm de diamètre, de maille et de nature variables. Les grilles que nous avons utilisées sont en cuivre (référence BALZERS UNION), de mailles 150 ou 200 meshes. Leurs caractéristiques sont mentionnées dans le paragraphe 1.2.3. concernant le matériel de préparation.

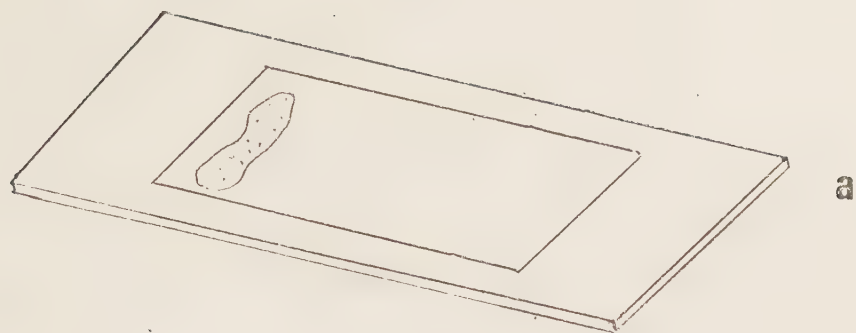
Sur ces grilles, est déposée une membrane support (142), de nature organique, possédant une bonne résistance mécanique, une grande stabilité sous le faisceau d'électrons, et devant être transparente aux électrons. Nous avons utilisé le formvar (polyvinyl-formal) polymère filmogène en poudre, soluble dans les solvants chlorés.

La quantité de particules reposant sur le filtre étant très importante, nous avons recueilli une partie de celles-ci par grattage de la surface avec une aiguille lancéolée.

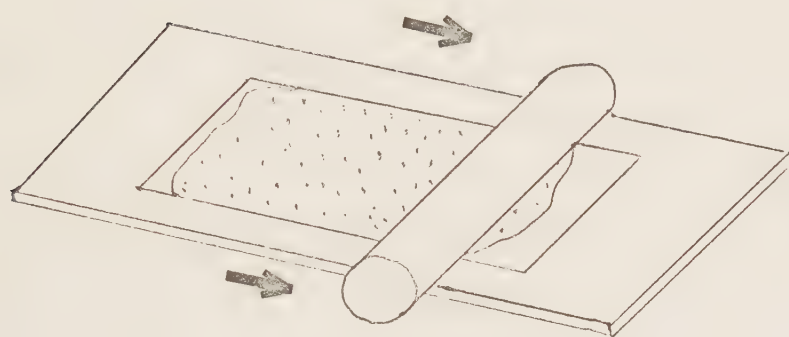
Ces particules sont mises en suspension dans une solution de formvar à 0,3 % dans le dichloro 1 2 éthane.

Le but de la méthode est d'inclure les particules dans le film support de formvar par étalement de quelques gouttes de cette suspension. Les phases principales sont les suivantes (Schéma 9) :

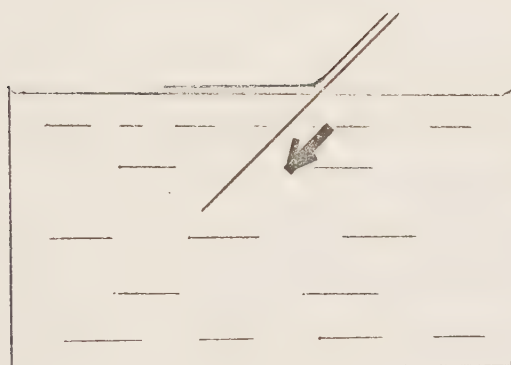
- homogénéisation de la suspension par agitation aux ultra-sons ;
- dépôt sur une lamelle reposant sur une lame de verre de quelques gouttes de la suspension (a) ;
- étalement à l'aide d'un barreau de verre par translation (b) ;
- séparation du film après évaporation du dichloro-éthane en plongeant la lamelle suivant un angle de 45° dans un bécher rempli d'eau distillée filtrée (c) ;
- dépôt des grilles à la surface du film de formvar (d) ;
- l'ensemble est retiré de l'eau par adhésion à un papier filtre (e) ;
- le tout est mis à sécher quelques heures dans une boîte de Pétri (f).



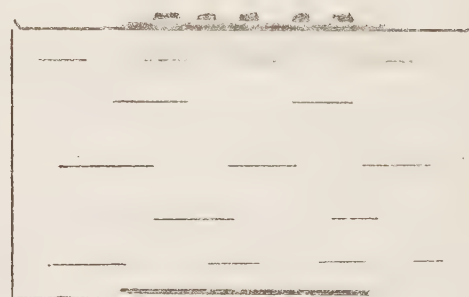
a



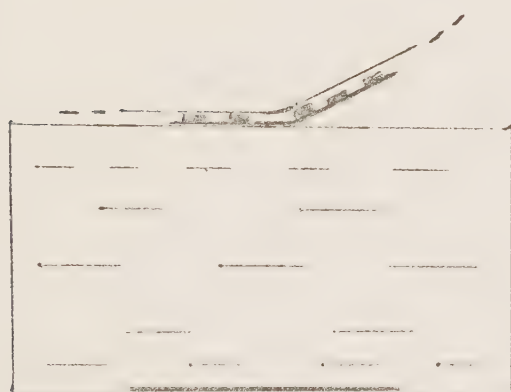
b



c



d



e



f

2.2.3. . . . MINÉRALISATION -

Le procédé de minéralisation a pour but de détruire le filtre et les matières organiques existantes dans les particules.

La minéralisation se fait dans un four à mouffles à haute température. Le filtre, placé dans une capsule de porcelaine, de quartz ou de nickel, recouverte d'une feuille d'aluminium, est chauffé à 430° pendant quatre heures.

Certains auteurs, maintenant, préconisent le "four à plasma d'oxygène activé" (low temperature ashing) qui permet de procéder à la minéralisation à une température plus basse (180-200 C).

Cet avantage est important dans le cas d'une recherche d'amiante, où le risque de détérioration des fibres par la chaleur est moindre. C'est pour éviter cet inconvénient que RICKARDS (196) conseille d'ajouter quelques millilitres de phtalate de dibutyle dans le procédé de minéralisation à température élevée (430 C).

En effet, des études sont faites actuellement sur l'action de la température sur l'amiante. La structure des fibres serait modifiée lorsqu'elles sont soumises à des températures de l'ordre de 500 C.

A partir des cendres minérales, nous préparons des échantillons destinés à la microscopie optique et à la microscopie électronique à transmission.

2.2.4. . . . PREPARATION DE L'ECHANTILLON, APRES MINERALISATION,
DESTINE A LA MICROSCOPIE OPTIQUE - (154)

Les cendres minérales sont reprises par quelques millilitres d'eau distillée filtrée. La mise en suspension se fait par agitation aux ultrasons, et l'on monte entre lame et lamelle quelques gouttes de cette suspension que l'on observe au microscope.

On peut aussi filtrer quelques millilitres sur filtre Millipore de porosité $0,45 \mu\text{m}$ pour procéder à un enrichissement de la concentration en particules de taille supérieure à $0,45 \mu\text{m}$. Elles seront encore sur un filtre, qu'il faudra rendre transparent par addition d'huile à immersion, après séchage à l'étuve à 37°C .

2.2.5. . . . METHODES DE PREPARATION DE L'ECHANTILLON,
APRES MINERALISATION, DESTINE A LA
MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION - (15)

Pour la microscopie électronique à transmission, nous avons été amenée à utiliser trois méthodes de préparation :

- méthode par inclusion des particules dans un film support (177) ;
- méthode par dépôt d'une partie aliquote de suspension de particules à la surface d'un film support ;
- méthode par dissolution du filtre porteur de particules.

2.2.5.1. . . METHODE PAR INCLUSION DES PARTICULES
DANS UN FILM SUPPORT.

Le procédé d'inclusion des particules dans un film support est exactement semblable à celui décrit dans l'étude directe au paragraphe 2.2.2.

La différence est due à la nature uniquement minérale des particules mises en suspension dans la solution de formvar - dichloro-éthane. La technique de préparation est rigoureusement la même que celle schématisée à la page 95.

2.2.5.2. . . METHODE DE PREPARATION PAR DEPOT
D'UNE PARTIE ALIQUOTE DE SUSPENSION DE PARTICULES.

Ce mode de préparation comprend plusieurs étapes :

- dans un premier temps, des grilles, de nature et de maille choisies, sont recouvertes par un film support "vierge". Nous avons utilisé le formvar et la technique de préparation habituelle décrite au paragraphe 2.2.2. ;
 - par ailleurs, les cendres de minéralisation sont reprises par de l'eau distillée filtrée. La suspension est rendue homogène par agitation aux ultra-sons dans un bac Millipore. A l'aide d'une micropipette, type Pipetman 20, on prélève au sein de cette suspension un volume de 5 μ l que l'on dépose sur une grille recouverte de formvar. Après séchage de la goutte dans une boîte de Pétri, la grille est prête pour l'observation.
 - CAS D'UNE DETERMINATION PONDERALE EN AMIANTE :
- Les cendres de minéralisation sont mises en suspension dans un volume V d'eau distillée filtrée (3 ou 5 ml), mesuré avec précision. Cette

suspension est soumise à une agitation mécanique importante aux ultra-sons. L'appareil générateur d'ultra-sons est du type MSE, 100 watts.

Le temps de l'agitation est de dix minutes. Cette opération a pour but de séparer les agrégats que constituent les fibres d'amiante chrysotile en fibrilles élémentaires (§ 3.1.1.1.). Elle rend donc impossible une étude granulométrique des fibres.

Une goutte de 5 μ l est transférée sur une grille de microscopie de maille choisie, recouverte d'un film support en formvar.

2.2.5.3. . . METHODE PAR DISSOLUTION

DU FILTRE PORTEUR DES PARTICULES. (37, 189, 31)

Ce procédé de préparation comprend plusieurs stades :

1) PREPARATION DU FILTRE :

Un filtre, de nature et de porosité choisies, est soumis à une évaporation au carbone sous vide (§ 1.2.2.).

Nous avons utilisé deux types de filtres :

- . filtre Millipore MF de porosité 0,22 μ m, de diamètre 25 mm, en esters de cellulose ;
- . filtre NUCLEOPORE en polycarbonates, de porosité 0,10 ou 0,20 μ m, de diamètre 25 mm.

2) MONTAGE DES PARTICULES SUR LE FILTRE :

Le résidu de minéralisation est mis en suspension dans de l'eau distillée filtrée. Cette suspension est rendue homogène par agitation

mécanique aux ultra-sons (bac Millipore), puis filtrée sur le filtre préalablement recouvert de carbone. Après séchage, le filtre porteur de particules est soumis à une deuxième évaporation de carbone. Les particules minérales sont prises entre deux couches carbonées. Le montage est schématisé dans le croquis ci-dessous.



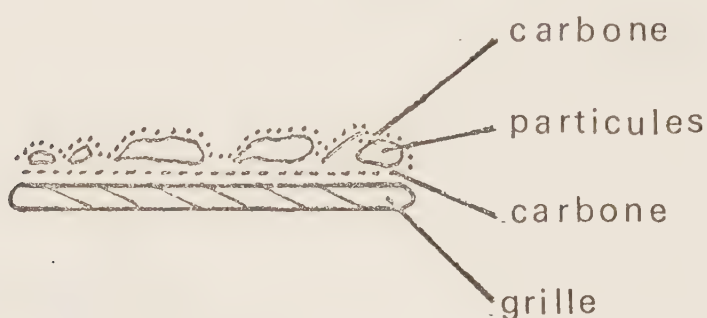
3) MONTAGE SUR LA GRILLE :

Selon l'axe d'un diamètre, une bande de filtre de 3 mm de large est découpée. Des carrés sont sectionnés dans cette bande, à distance régulière. Chacun d'eux est déposé sur une grille de microscopie placée sur un support poreux en verre fritté, dans une boîte de Pétri en verre. Un solvant du filtre est déposé dans la boîte. Par capillarité, il va migrer vers celui-ci et le dissoudre. Selon le filtre utilisé, le solvant et le temps d'action seront variables. Le tableau suivant indique la nature chimique du solvant, son temps d'action, en fonction de la nature du filtre.

FILTRE	NATURE	SOLVANT	TEMPS D'ACTION
MILLIPORE	ester de cellulose	éther monométhylque du diéthylène glycol	6 à 8 heures
NUCLEPORE	polycarbonates	chloroforme	2 à 3 heures

L'atmosphère de la boîte doit être saturée en vapeurs de solvant. Il est donc indispensable de rajouter quelques millilitres de solvant au cours de la dissolution et de tenir la boîte de Pétri fermée.

Après le temps de contact, le solvant est enlevé et les grilles chargées sont mises à sécher. Le schéma du montage est le suivant :



Les divers procédés de préparation d'échantillon étant décrits, nous allons envisager l'analyse et l'observation.

2.3. METHODOLOGIE D'ANALYSE

Nous décrirons successivement l'étude en microscopie optique et en microscopie électronique à transmission (M.E.T.). Selon les cas, il peut s'agir d'une étude qualitative portant sur la forme, la taille et la composition chimique élémentaire, ou bien d'une étude quantitative indiquant, outre ces paramètres, la répartition granulométrique, la concentration massique par unité de volume.

2.3.1. . . . METHODOLOGIE D'ANALYSE

POUR LA MICROSCOPIE OPTIQUE -

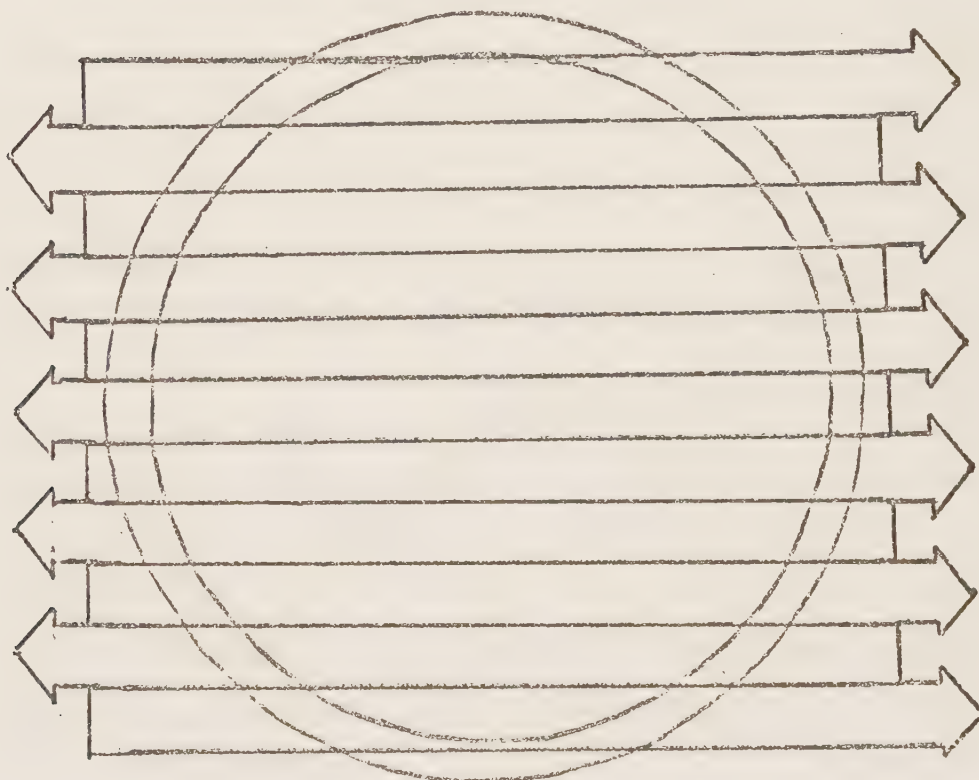
Bien que la majeure partie de notre travail ait été réalisée en microscopie électronique, nous indiquerons brièvement le principe général du comptage des particules en microscopie optique, sans revenir toutefois sur la préparation de l'échantillon.

Le comptage de particules se fait directement sur le filtre Millipore en ester de cellulose, après l'avoir rendu transparent. Celui-ci est placé entre lame et lamelle sur la platine mobile d'un microscope binoculaire, la face correspondant au dépôt de particules étant supérieure. L'échantillon est déplacé lentement ; lorsque les particules apparaissent dans le champ de vision, elles sont dénombrées et comptées en catégories de dimensions distinctes (154, 7, 89).

La mesure des dimensions se fait à l'aide d'un oculaire micrométrique de mesure placé sur la tête du microscope. La distance entre deux divisions varie selon le grossissement choisi.

Les particules doivent être dimensionnées selon leur longueur la plus grande. Les fibres sont comptées séparément.

En pratique, l'on balaye toute la surface du filtre en alignant verticalement l'oculaire micro-métrique au sommet gauche de la surface de filtration. Le filtre est balayé de gauche à droite au premier passage, et ensuite en sens inverse chaque fois, selon le schéma suivant.



PRINCIPE DE DEPLACEMENT DE LA PLATINE
POUR L'OBSERVATION EN MICROSCOPIE OPTIQUE (154)

Pour l'air, une méthode normalisée a été adaptée en France par l'I.N.R.S.*. Cette méthode reprend les points essentiels de la méthode anglaise "the Membrane Filter Method" proposée par "the Asbestosis Research Council" (7, 89).

Les prélèvements d'air sont effectués sur filtre. La méthode dénombre les particules fibreuses de longueur supérieure à 5 μm et dont le rapport longueur sur diamètre est supérieur à 3/1, en contraste de phase, à un grossissement de 600 fois.

Les fibres rencontrées sont mesurées, comptées et classées. Les résultats sont exprimés en nombre de fibres par millilitre d'air.

2.3.2. . . . METHODOLOGIE D'ANALYSE

POUR LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION -

Nous avons été amenée à procéder à une étude générale des particules (atmosphère d'atelier de soudage) et à une étude spécifique (atmosphère de locaux) portant sur la recherche et l'estimation du taux d'amiante.

Dans les paragraphes suivants, nous envisagerons successivement l'étude générale des particules et l'étude spécifique.

*I.N.R.S. : Institut National de Recherche et de Sécurité - 30, rue Olivier Noyer, 75680 PARIS Cédex 14.

2.3.2.1. . . ETUDE GENERALE DES PARTICULES PAR ANALYSE QUALITATIVE
EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE PAR TRANSMISSION.

La préparation de l'échantillon est décrite précédemment (§ 2.2.3.) - (177, 178).

Pour chaque échantillon, nous observons 5 carreaux par grille, situés sur un diamètre. Nous préparons 4 grilles par échantillon. Les particules étudiées sont choisies au hasard jusqu'à obtention de 100 particules.

Chaque particule nous fournit deux documents :

- une micro-photographie prise au microscope sous une tension d'accélération de 80 kV ;
- une photographie du spectre d'émission de rayons X.

Ces éléments nous renseignent sur trois types de données :

- la forme de la particule ;
- la taille de la particule ;
- la constitution chimique élémentaire.

Après analyse de 100 particules, nous les classons par famille de nature chimique dont le point commun, pour chacune d'elles, est un ou plusieurs éléments présents dans la constitution chimique de la particule. Nous aurons, par exemple, des particules renfermant une quantité importante de calcium. Elles seront regroupées au sein d'une famille de particules caractérisée par la présence de l'élément calcium.

Chaque famille sera caractérisée par un ou plusieurs éléments, par le nombre de particules qu'elle contient (sur 100), la taille moyenne et la description de la forme générale de ces particules.

2.3.2.2. . . ETUDE SPECIFIQUE DE PARTICULES
PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION.
APPLICATION A LA RECHERCHE DE FIBRES D'AMIANTE.

La méthode précédente peut s'appliquer de façon spécifique à des particules ayant une forme et un aspect identiques.

Au lieu de choisir les particules au hasard, nous recherchons systématiquement celles du même type ; au cours de ce travail, nous avons été amenée à rechercher la présence de fibres d'amiante.

L'identification de l'amiante repose sur la reconnaissance morphologique de la fibre. Lorsqu'un doute survient, on réalise un spectre d'émission de rayons X de la fibre en question. L'étude comparative du spectre avec celui d'amiantes témoins (échantillons U.I.C.C.*) permet l'identification précise de celui-ci (227, 229).

Lorsque la recherche et l'identification se sont avérées positives, une photographie du spectre de rayons X et une micrographie de la fibre témoignent de la présence d'amiante.

Pratiquement, nous observons à des grossissements allant de 13.000 à 30.000 fois:

La recherche porte sur 5 grilles ; nous examinons 5 carreaux par grille, situés sur un diamètre. La surface de chaque carreau est balayée de la gauche

*U.I.C.C. : Union Internationale contre le Cancer.

vers la droite, puis en sens inverse, selon le schéma ci-dessous.



PRINCIPE DE DEPLACEMENT DE L'ECHANTILLON
POUR L'OBSERVATION EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

Le pouvoir grandissant du microscope électronique permet d'apprécier des fibres microniques et submicroniques, voire des fibrilles. De plus, l'étude du spectre d'émission de rayons X confirme la présence d'amiante et elle rend possible l'identification précise des amphiboles dont les morphologies sont difficilement différenciables.

- ETUDE SPECIFIQUE DE PARTICULES EN MICROSCOPIE
ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION. (125)
ESTIMATION DU TAUX D'AMIANTE DANS UN PRELEVEMENT :

A partir de prélèvements effectués dans des locaux où un flochage d'amiante avait été fait, nous avons été amenée à contrôler le taux d'amiante présent dans l'atmosphère de ces pièces.

La méthode de préparation de l'échantillon utilisée est celle proposée par RICKARDS (196), à laquelle nous avons apporté quelques modifications. Cette méthode est décrite plus haut au paragraphe 2.2.5.2.

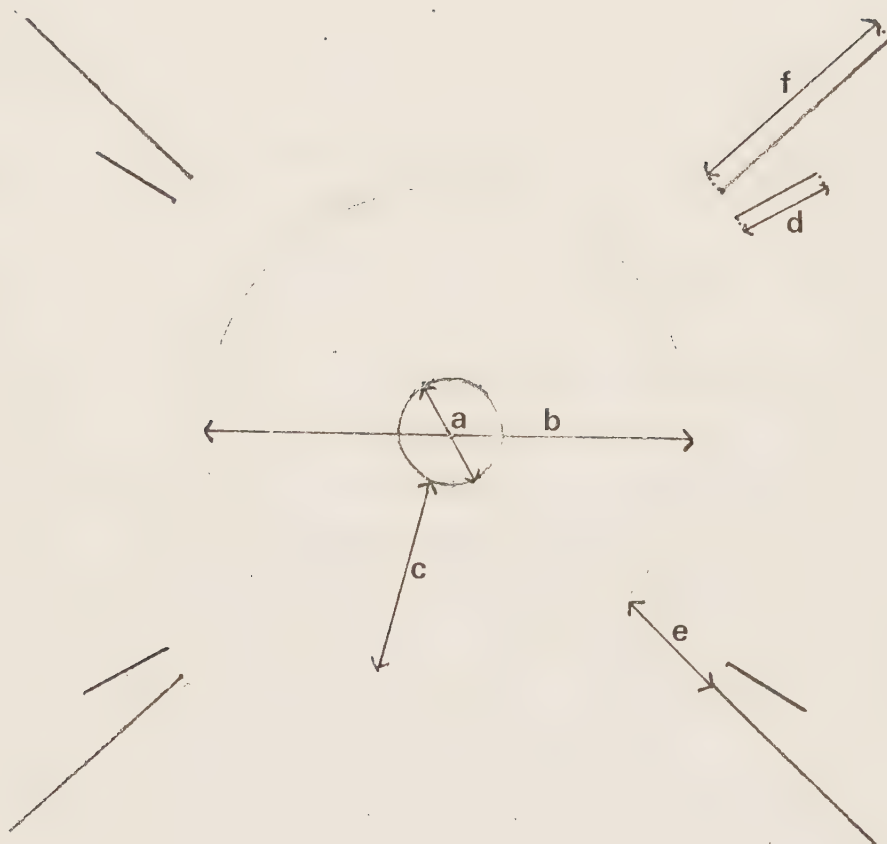
Pour chaque échantillon, nous préparons 3 grilles.

- ETALONNAGE DU MICROSCOPE :

Pour mesurer les fibres, il nous a fallu étalonner le microscope. Sur l'écran fluorescent escamotable, apparaissent des repères constitués de deux cercles et de huit barres, disposés comme le montre le schéma 12.

Les repères choisis sont :

- . le diamètre du petit cercle ;
- . le diamètre du grand cercle ;
- . la distance comprise entre le grand cercle et le petit cercle ;



SCHEMA DU PRINCIPE DE MESURE DES FIBRES
SUR LE MICROSCOPE ELECTRONIQUE PHILIPS EM 300

- . la longueur de la grande barre ;
- . la distance comprise entre le grand cercle et la grande barre ;
- . la longueur de la grande barre.

Ces différents paramètres ont été mesurés à des grossissements allant de 1.300 à 54.000.

Nous avons procédé de la façon suivante : à partir d'une suspension de billes de latex de diamètre moyen 2,1 microns, nous avons préparé des grilles. A différents grossissements, nous avons fait correspondre les repères avec les billes et nous avons calculé, chaque fois, la longueur correspondante en microns.

Ces paramètres nous ont permis de dresser un tableau de mesures correspondant à chaque grossissement (tableau p. 111). Nous avons ensuite choisi les grossissements les plus fréquents, c'est-à-dire ceux allant de 13.000 à 35.000.

Nous présentons le tableau général des mesures.

- LA MESURE DES FIBRILLES :

Après passage de la suspension de cendres aux ultra-sons, les fibres sont dispersées en fibrilles unitaires, isolées ou accolées par 3 ou 4 (générateur à ultra-sons MSE).

A l'examen, au grossissement choisi, chaque fois que nous rencontrons une fibrille, nous la faisons coïncider avec l'un des repères de mesures cités plus haut et nous portons sur le tableau l'indication correspondante.

TABEAU DES MESURES EN FONCTION DU GROSSISSEMENT

M	X	a	b	c	d	e	f
1	1.300	5,25	45,55	20,2	8	14,5	27,5
2	1.500	4,2	39,2	17,5	7	12,6	23,8
3	1.700	4	34,8	15,4	6,2	11,1	21
4	2.200	3,1	27	12	4,8	8,6	16,2
5	2.670	2,55	22,2	9,8	3,9	7	13,3
6	3.250	2,1	18,2	8	3,2	5,8	11
7	4.000	1,7	14,8	6,5	2,6	4,7	8,9
8	5.000	1,35	11,85	5,3	2,1	3,8	7,15
9	6.300	1	9,5	4,2	1,65	3	5,65
10	7.700	0,85	7,7	3,4	1,35	2,45	4,65
11	10.400	0,65	5,7	2,5	1	1,8	3,45
12	13.000	0,5	4,55	2	0,8	1,45	2,75
13	17.000	0,4	3,5	1,5	0,62	1,1	2,1
14	21.500	0,35	2,8	1,2	0,49	0,85	1,65
15	27.000	0,25	2,2	0,95	0,4	0,7	1,3
16	35.000	0,2	1,7	0,75	0,3	0,55	1
17	44.000	0,15	1,35	0,6	0,25	0,43	0,8
18	54.000	0,1	1,1	0,5	0,2	0,35	0,65

Pour chaque échantillon, nous examinons 5 carreaux situés sur un diamètre, sur 2 grilles, soit au total : 10 carreaux.

- CALCULS ET EXPRESSION DES RESULTATS :

Le procédé de préparation des grilles (§ 2.2.5.2.) prévoit un passage de la suspension du résidu minéral aux ultra-sons. Les fibres de chrysotile sont réduites par dispersion à l'état de fibrilles élémentaires dont le diamètre moyen connu est de 34 nm ($1 \text{ nm} = 10^{-6} \text{ mm}$) - (198, 196, 227).

Après le comptage et la mesure des fibrilles contenues dans 10 carreaux, nous totalisons pour chacun d'eux les longueurs des fibrilles trouvées. Nous connaissons ainsi :

- la longueur totale de la fibrille unitaire correspondant à la somme des longueurs de toutes les fibrilles mises bout à bout sur un carreau ;
- le diamètre moyen de la fibrille.

De plus, nous connaissons la masse volumique du chrysotile : $2,55 \text{ g/cm}^3$ (177, 188, 227, 229, 248).

Avec ces paramètres, nous calculons le volume de la fibrille, puis le poids d'amiante correspondant sur un carreau de la grille.

Connaissant les dimensions du carreau et de la grille (tableau p.66), nous obtenons le poids d'amiante déposé sur la grille correspondant aux 5 μl initiaux. Nous calculons ensuite la quantité totale contenue dans les cendres que l'on peut rapporter par unité de volume d'air. Nous exprimons le taux d'amiante en ng/m^3 d'air ($1 \text{ ng} = 10^{-9} \text{ g}$), c'est la concentration massique.

Il faut souligner que la mesure du nombre de fibres et de leur taille est indispensable dans l'étude d'un phénomène de pollution, et importante du point de vue de la santé. Dans ce cas, il semble évident que la structure initiale des fibres, donc leur granulométrie, ne doit en aucun cas être modifiée par la technique de préparation. L'étape du passage aux ultra-sons doit être supprimée. Nous rencontrons alors des fibres et quelques fibrilles. Il faut alors mesurer deux paramètres : la longueur et le diamètre de chaque fibre, ce qui rend le travail plus long.

Nous exprimons les résultats en ng/m^3 ou en $\mu\text{g/m}^3$ et nous indiquons la répartition granulométrique des fibres sur le nombre de carreaux étudiés.

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous présentons des résultats d'observations qui sont des applications pratiques des méthodes de préparation et d'analyse décrites ici.

3. APPLICATIONS - RESULTATS

=====

DE DIVERSES ANALYSES

=====

Dans ce travail, nous avons étudié plusieurs échantillons de particules atmosphériques, ainsi que des échantillons de vins, aux fins de recherche de particules.

Il existe, au sein des résultats, une hétérogénéité liée à la diversité des examens qui nous ont été demandés et à la provenance des échantillons qui nous ont été confiés.

Au cours de cette étude, nous nous sommes particulièrement attachée à l'étude qualitative générale des particules d'atmosphère d'ateliers de soudure, tandis que pour d'autres échantillons nous avons recherché les fibres d'amiante dans des atmosphères de locaux de travail, de locaux d'habitation. Dans ce cas, il nous a été demandé une estimation du taux d'amiante. Enfin, nous avons eu à rechercher la présence de fibres d'amiante dans des boissons.

Auparavant, nous avons réalisé quelques témoins des différents types de matériaux fibreux susceptibles de se trouver dans les échantillons atmosphériques.

3.1. TEMOINS DE MATERIAUX FIBREUX

Les échantillons de matériaux fibreux nous ayant permis d'établir nos témoins sont les suivants :

- les amiantes : échantillons types d'amiante de l'U.I.C.C. (Union Internationale contre le Cancer) ;
- la laine de verre en rouleau pour isolation thermique ;
- la laine de roche en rouleau ;
- la fibre de céramique pour enduit projeté ;
- la laine de roche pour projection.

3.1.1. . . . L'AMIANTE - (188, 227, 229, 233, 177, 217, 46, 56, 141)

Les cinq échantillons types d'amiante U.I.C.C. sont des témoins internationaux. Ils nous ont été fournis par le Docteur V. TIMBRELL* que nous remercions.

Il s'agit du :

- Chrysotile Rhodésien "A" ;
- Chrysotile Canadien "B" ;
- Amosite ;
- Crocidolite ;
- Anthophyllite.

Ces échantillons proviennent des mines les plus importantes et sont préparés dans des conditions particulières. Celles-ci prévoient un échantillonnage décrit en détail par TIMBRELL (233). Chaque type d'amiante est soumis à un broyage ; des paquets sont préparés à partir du produit broyé, ils sont pesés,

*Medical Research Council, Pneumoconiosis Unit,
Landough Hospital, PENARTH, GLAMORGAN (Great Britain).

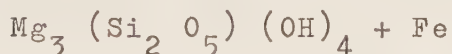
étiquetés. Les caractères physico-chimiques sont mentionnés sur une étiquette.

- CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES - CONSTITUTION :

(188, 45, 227, 91, 229, 248, 43, 198)

Les amiantes sont constitués de silicates naturels hydratés, fibreux. Suivant leur structure cristalline (schémas 13 et 14) et leur morphologie, on peut les classer en deux groupes distincts : les serpentines et les amphiboles. Les teneurs en ions fer, magnésium ou sodium, déterminent des couleurs différentes (voir tableau des caractères physico-chimiques p. 121) - (248).

3.1.1.1. . . LE CHRYSOTILE. (146, 166)

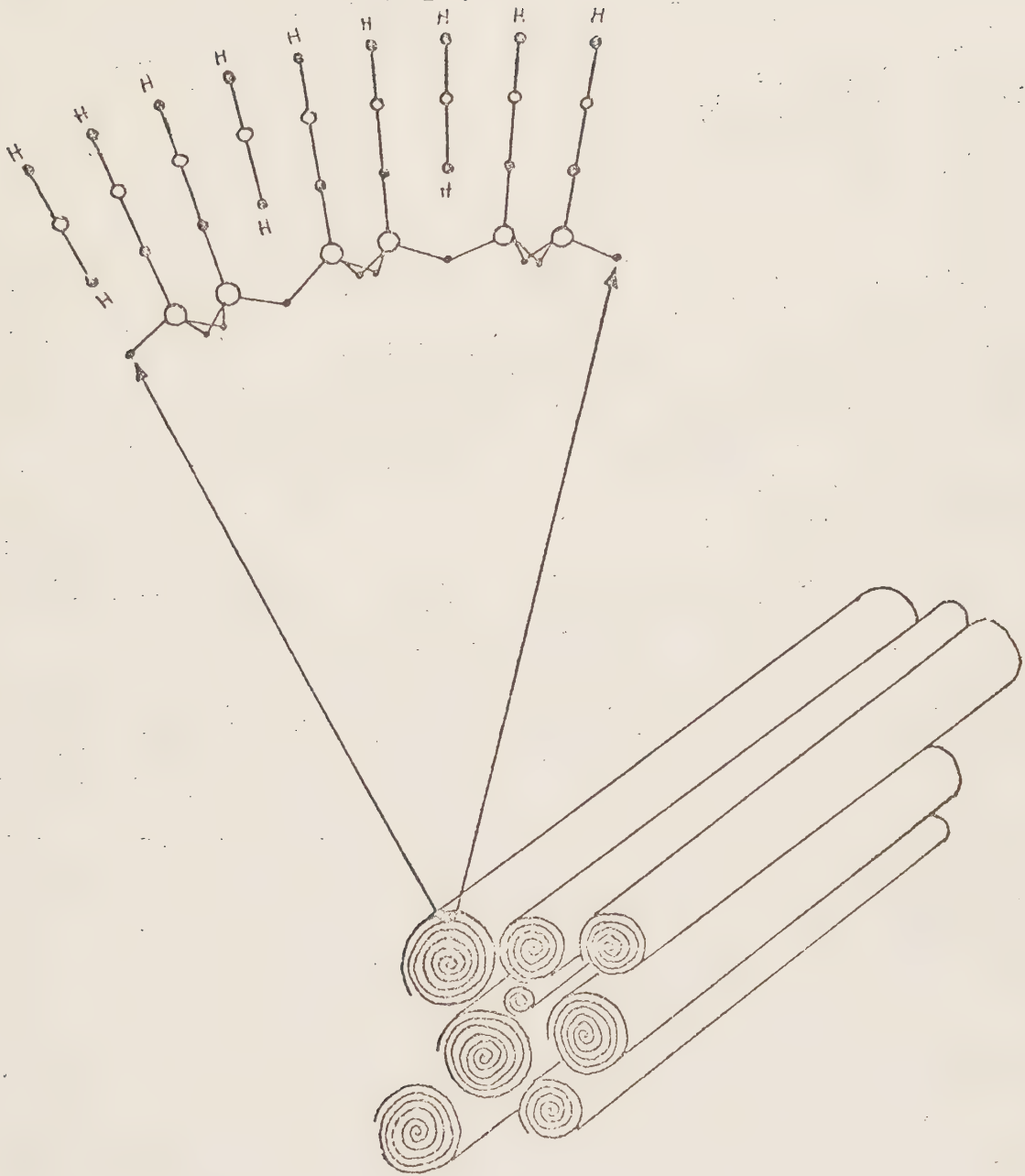


Il entre dans le groupe des serpentines. C'est l'amiant blanc. Il représente 95 % de la production totale des amiantes (111).

Ses fibres, de longueur et de diamètre variés, sont souples, soyeuses, curvilignes, et sont constituées d'un grand nombre de fibrilles accolées, non visibles en microscopie optique. Chaque fibrille a une structure tubulaire dont le diamètre intérieur est compris entre 20 et 50 Å, et le diamètre extérieur entre 300 et 400 Å. Cette structure curviligne et tubulaire permet l'identification du chrysotile en microscopie électronique à transmission. En microscopie électronique à balayage, seul l'aspect curviligne de la fibre est observé (245).

L'analyse chimique élémentaire montre, sur le spectre d'émission de rayons X, trois pics, dont :

- un pic important correspondant à la raie K_{α} du Magnésium située à 1,25 KeV ;



STRUCTURE DU CHRYSOTILE

● Oxygène

○ Silice

○ (Mg)

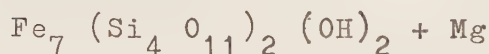
H Hydrogène

- un pic plus important correspondant à la raie $K\alpha$ du Silicium située à 1,74 KeV ;
- un pic $K\alpha$ du Fer, plus ou moins haut, à 6,40 KeV.

L'identification des amiantes sur le spectre d'émission de rayons X se fait par le rapport de la hauteur des pics de $\frac{\text{Si}}{\text{Mg}}$. Pour le chrysotile, ce rapport est supérieur à 1.

Les planches N° 8 et 9 présentent les micrographies et les spectres d'émission de rayons X des Chrysotiles Rhodésien et Canadien.

3.1.1.2. . . L'AMOSITE.



L'amosite appartient au groupe des amphiboles. C'est l'amiante brun, il représente 1,4 % de la production mondiale (111).

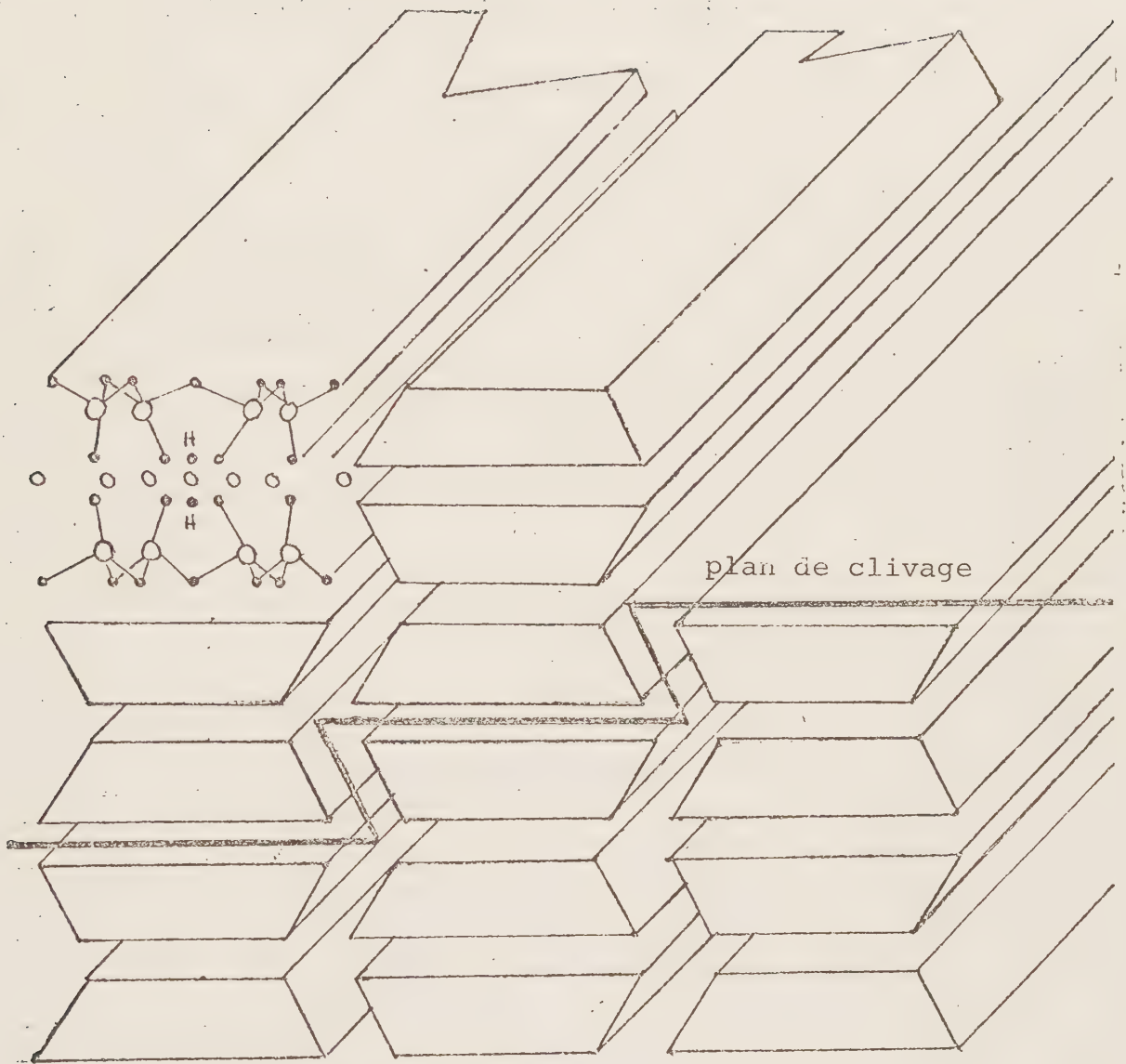
Ses fibres sont longues, fragiles et rugueuses au toucher ; elles sont opaques aux électrons en microscopie électronique, compactes et, par opposition au chrysotile, elles sont rectilignes.

Il présente une grande stabilité à la chaleur.

Le spectre d'émission de rayons X est caractérisé par trois pics correspondant aux raies $K\alpha$ du :

- Magnésium à 1,25 KeV ;
- Silicium à 1,74 KeV ;
- Fer à 6,40 KeV.

Ces deux derniers éléments correspondent à deux pics importants.



STRUCTURE D'AMPHIBOLE

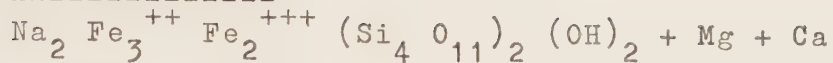
● Oxygène

○ Cation

○ Silice

H Hydrogène

3.1.1.3. . . LE CROCIDOLITE.



C'est l'amiante bleu. Il fait partie du groupe des amphiboles.

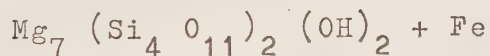
Le crocidolite est constitué de fibres flexibles, mais rugueuses au toucher. Sa résistance mécanique et sa tenue en milieu acide sont très supérieures à celles des autres amiantes.

En microscopie électronique à transmission, ses fibres apparaissent translucides, plus ou moins zébrées de stries quand on les observe à fort grossissement (47).

Au point de vue composition chimique élémentaire, le spectre d'émission de rayons X comporte quatre pics :

- un pic correspondant à la raie $K\alpha$ du Sodium, à 1,04 KeV ;
- un à la raie K du Magnésium, à 1,25 KeV ;
- un au Silicium, pic important, à 1,74 KeV ;
- enfin, un à la raie $K\alpha$ du Fer, à 6,4 KeV, suivi immédiatement par le pic de la raie $K\beta$ du Fer, à 7,05 KeV.

3.1.1.4. . . L'ANTHOPHYLLITE.



Il appartient aussi à la catégorie des amphiboles.

Ses fibres sont compactes, rectilignes, opaques aux électrons. Sa composition chimique élémentaire montre que trois éléments caractérisent son spectre d'émission de rayons X : le Magnésium, le Silicium et le Fer.

CARACTERISTIQUES DES PRINCIPAUX TYPES
DE FIBRES D'AMIANTE

CARACTERISTIQUES...	CHRYSTOLITE	CROCIDOLITE	AMOSITE	ANTHOPHYLLITE
FORMULE THEORIQUE.	$Mg_3 (Si_2 O_5) (OH)_4 + Fe$	$Na_2 Fe^{++} Fe^{+++} (Si_4 O_{11})_2 (OH)_2$	$Fe_7 (Si_4 O_{11})_2 (OH)_2 + Mg$	$Mg_7 (Si_4 O_{11})_2 (OH)_2 + Fe$
ANALYSE CHIMIQUE				
SiO ₂	38 - 42	49 - 56	49 - 52	53 - 60
Al ₂ O ₃	(0 - 2)	(0 - 1)	(0 - 1)	(0 - 3)
Fe ₂ O ₃	(0 - 5)	13 - 18	(0 - 5)	(0 - 5)
FeO.....	(0 - 3)	3 - 21	35 - 40	3 - 20
MgO.....	38 - 42	(0 - 13)	5 - 7	17 - 31
CaO.....	(0 - 2)	(0 - 2)	(0 - 2)	(0 - 3)
Na ₂ O.....	(0 - 1)	4 - 8	(0 - 1)	(0 - 1)
H ₂ O ⁺	11,5 - 13	1,7 - 2,8	1,8 - 2,4	1,5 - 3
COULEUR.....	le plus souvent blanc à vert pâle	bleu	gris à brun pâle	blanc à gris
TEMPERATURE DE DECOMPOSITION (°C)	450 - 700	400 - 600	600 - 800	600 - 850
TEMPERATURE DE FUSION (°C).....	1.500	1.200	1.400	1.450

DENSITE (g/cm^3)...	2,55	3,3 - 3,4	3,4 - 3,5	2,85 - 3,1
RESISTANCE AUX ACIDES.....	subit facilement une attaque rapide	bonne	attaque lentement	très bonne
RESISTANCE AUX BASES.....	très bonne	bonne	bonne	très bonne
RESISTANCE A LA 2 TENSION $10^3 \text{ kg}/\text{cm}^2$	31	35	17	(< 7)
TEXTURE.....	généralement flexible, soyeux et dur	de flexible à fragile et dur	généralement cassant	généralement cassant
PAYS PRODUCTEUR...	U.R.S.S. Canada Chine Rhodésie U.S.A. Italie Afrique du Sud	Afrique du Sud	Afrique du Sud	Finlande U.S.A. Mozambique

PLANCHE 7

MICROSCOPIE OPTIQUE

ECHANTILLONS STANDARD DE REFERENCE U.I.C.C.

Photographies 1 et 2 : Chrysotile Rhodésien "A".

1 : x 30. Remarquer l'aspect
curviligne des fibres.

2 : x 120

Photographies 3 et 4 : Amosite.

3 : x 30

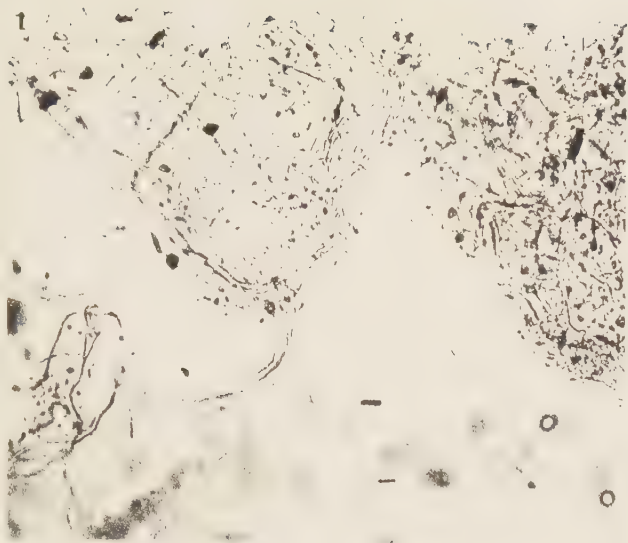
4 : x 120

Photographie 5..... : Crocidolite.

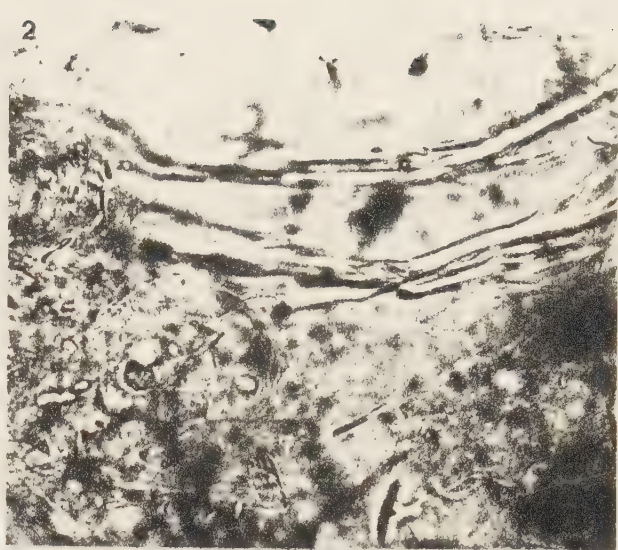
5 : x 120

Photographie 6..... : Anthophyllite.

6 : x 120



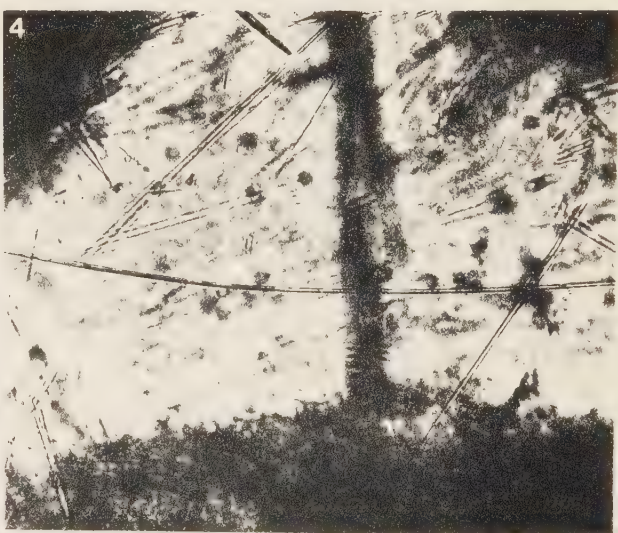
0.5 mm



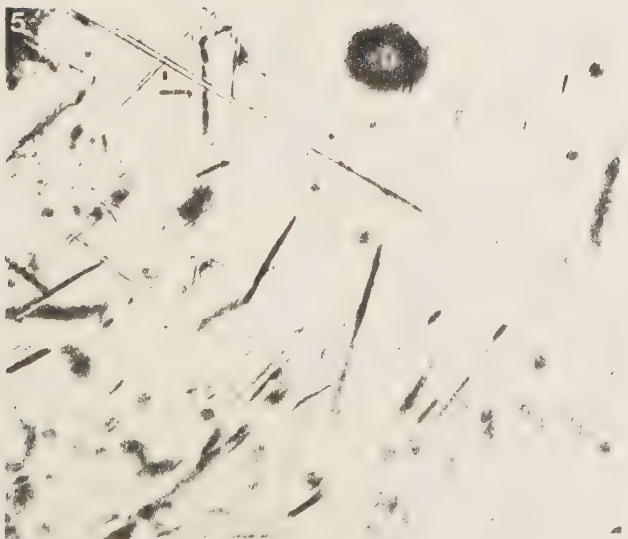
125 μm



0.5 mm



125 μm



125 μm



125 μm

PLANCHE 8

CHRYSOTILE RHODESIEN A

1 : Fibres curvilignes.

x 5.200

2 : Spectre d'émission de rayons X.

3 : Amas de fibres enchevêtrées.

x 10.000

4 : Amas de fibrilles formant une fibre.

x 28.000

5 : Fibrilles.

x 45.000

6 : Fibrilles : on distingue le canalicule central.

x 58.000

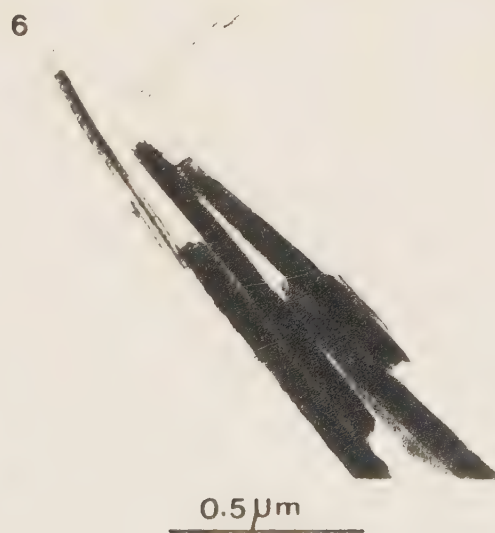
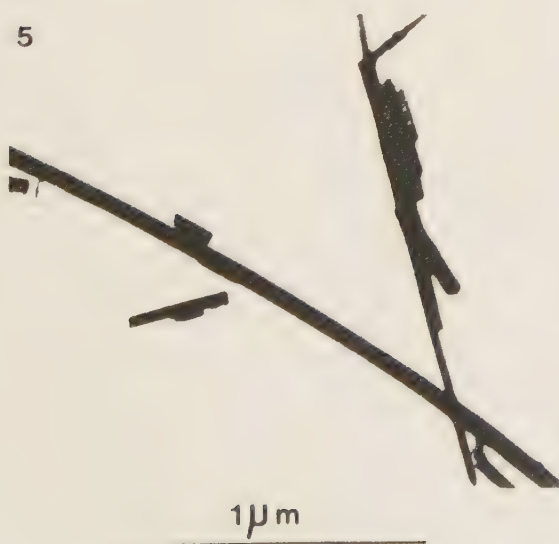
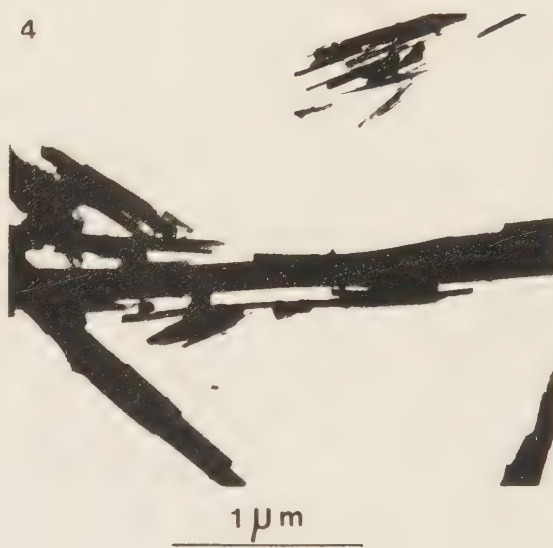
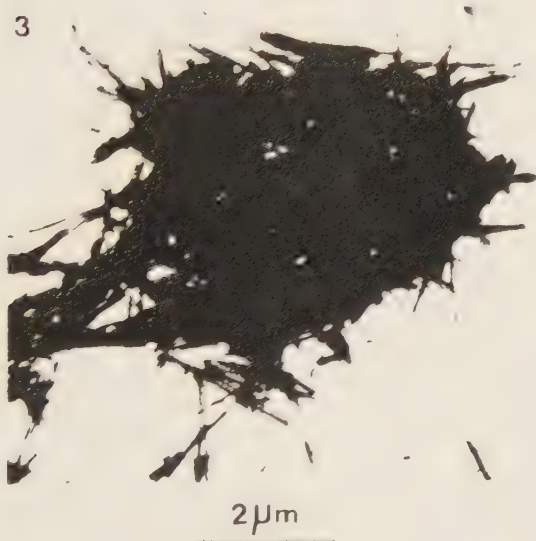
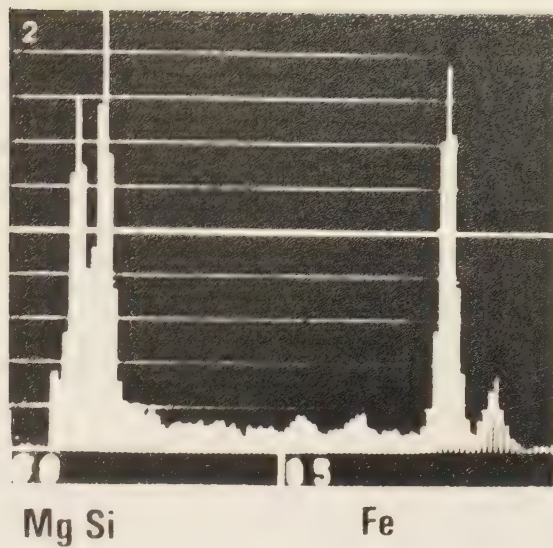
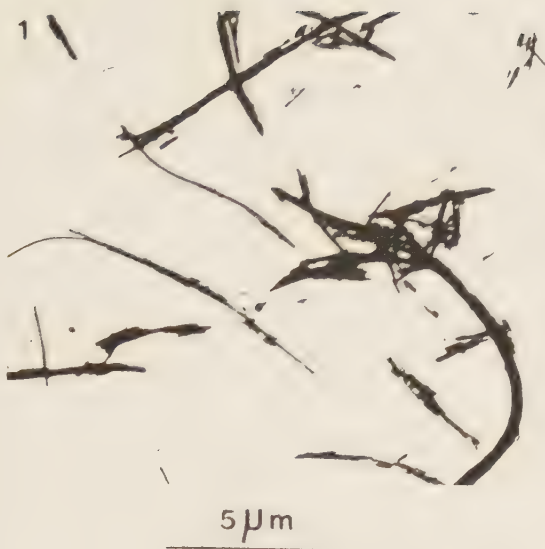


PLANCHE 9

CHRYOTILE CANADIEN B

1 : Fibres incurvées.

x 1.700

2 : Spectre d'émission de rayons X semblable à
celui du chrysotile Rhodésien A.

3 : Fibrilles en amas.

x 17.000

4 : Fibrilles.

x 45.000

5 : Fibrilles.

x 28.000

6 : Fibrilles isolées.

x 70.000

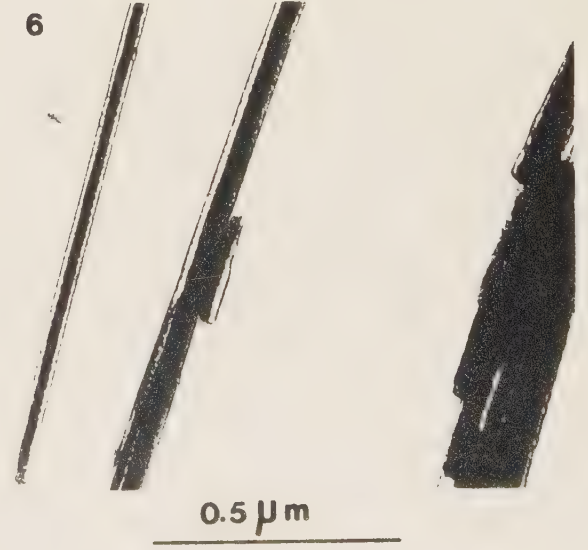
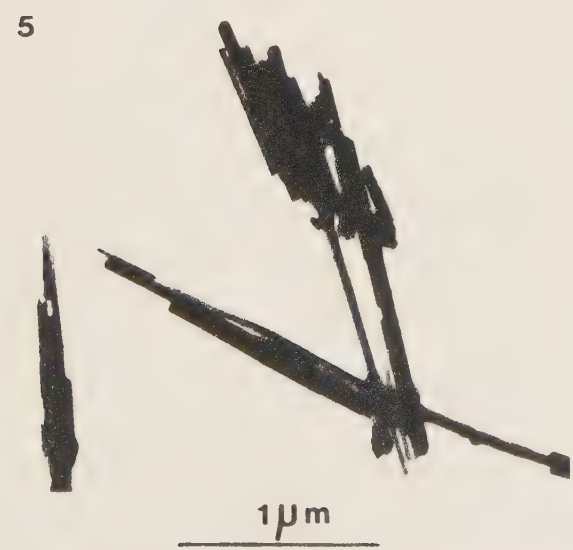
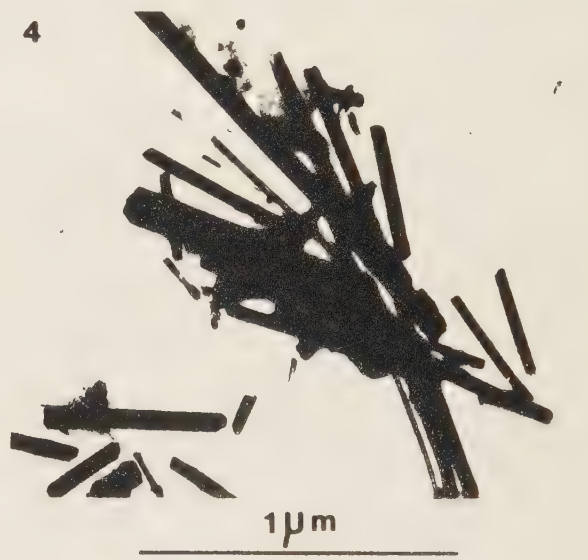
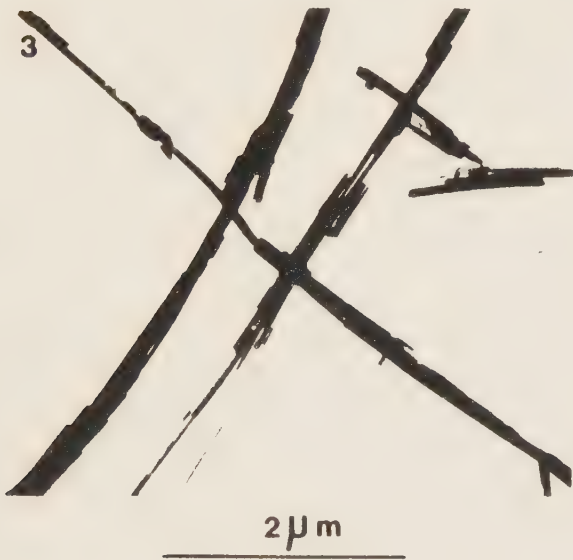
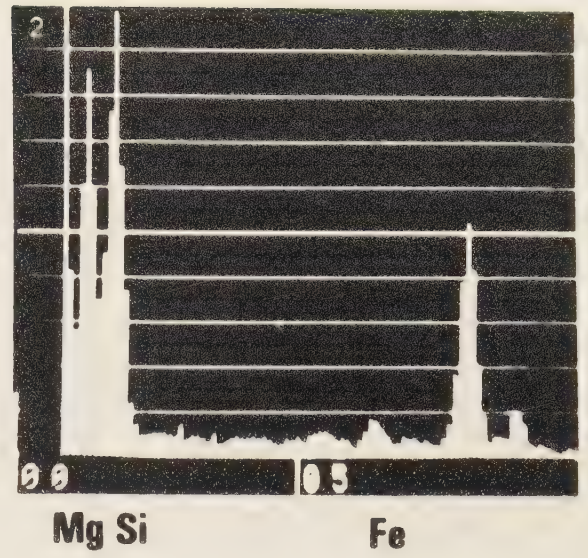


PLANCHE 10

A M O S I T E

1 : Fibres.

x 1.700

2 : Spectre d'émission de rayons X.

3 : Fibres.

x 1.700

4 : Fibres.

x 5.200

5 : Fibres.

x 5.200

6 : Fibre isolée.

x 17.000

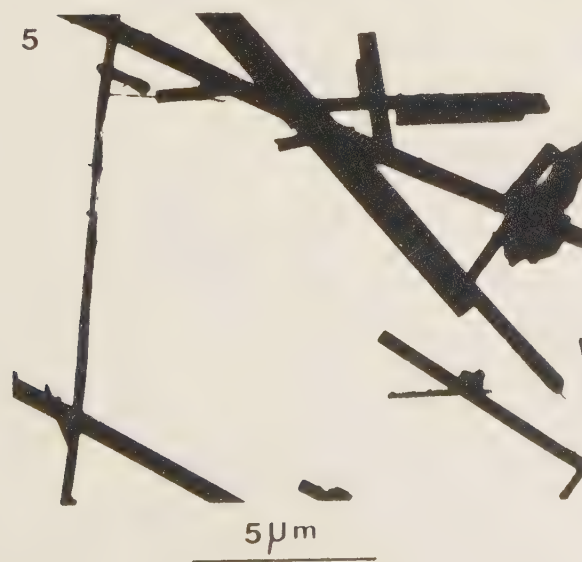
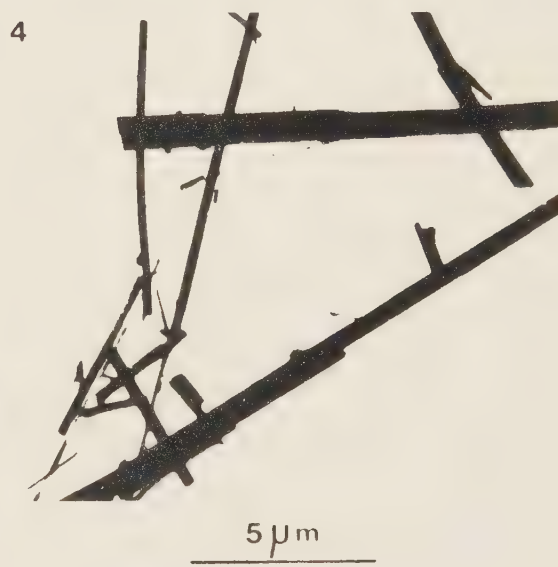
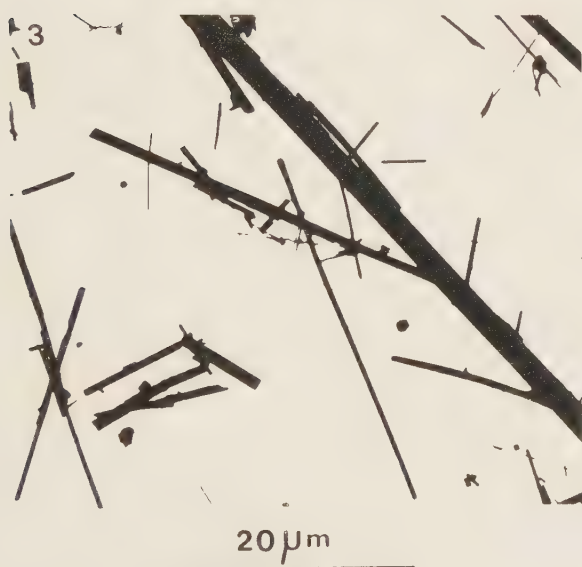
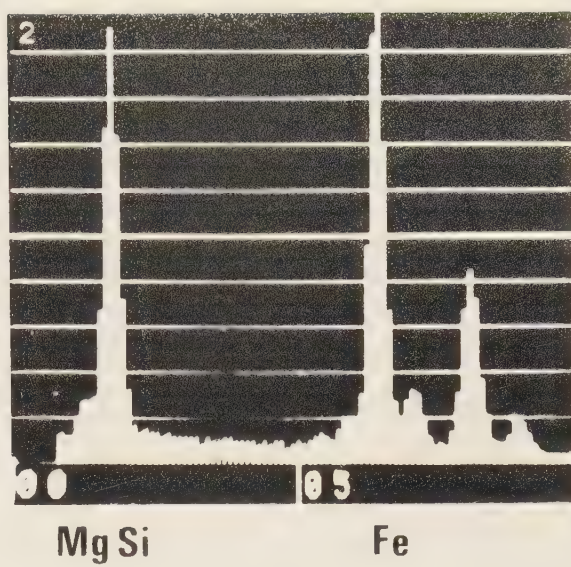
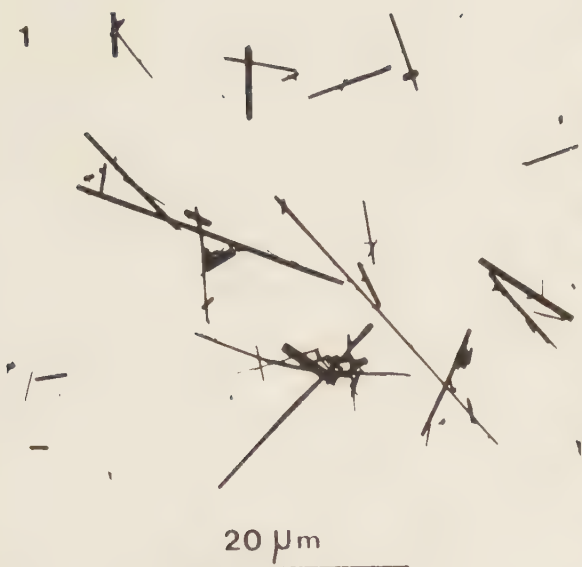


PLANCHE 11

CROCIDOLITE

1 : Fibres.

x 1.700

2 : Spectre d'émission de rayons X.

3 : Fibres.

x 5.200

4 : Fibres longues et transparentes.

x 17.000

5 : Petites fibres en amas.

x 28.000

6 : Fibres à fort grossissement : on remarque
l'aspect zébré.

x 45.000

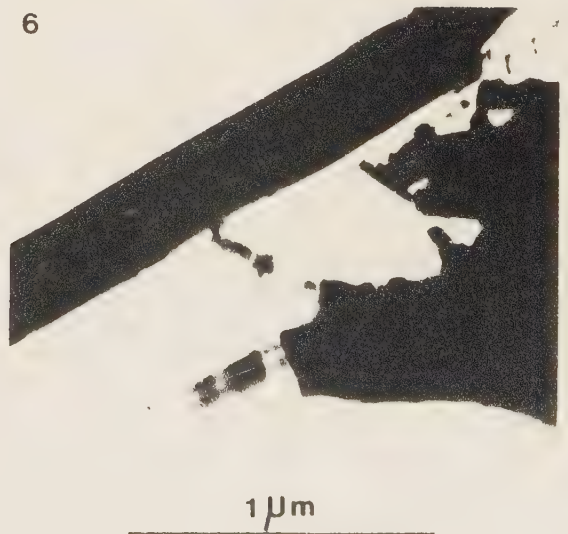
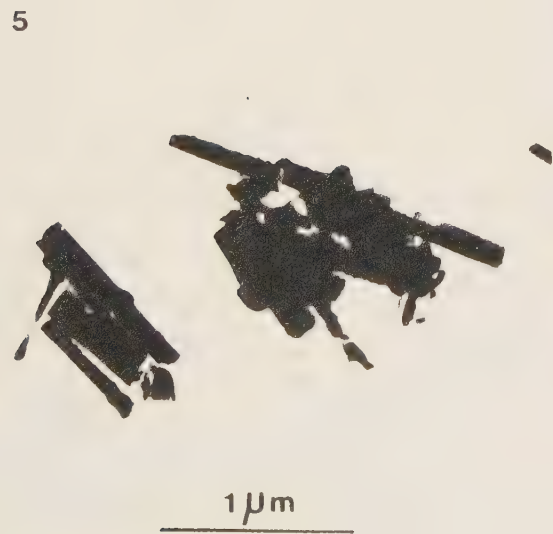
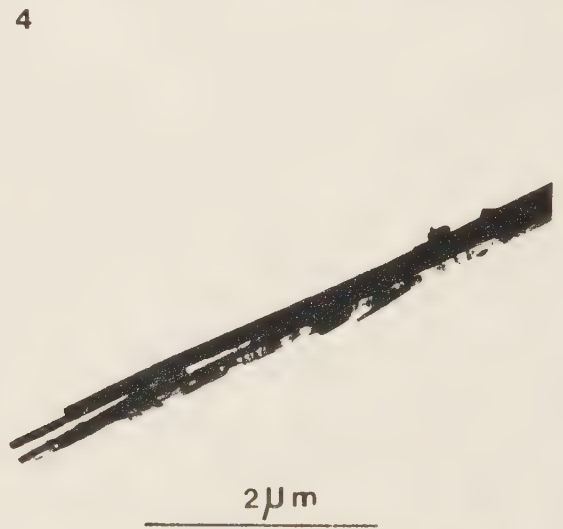
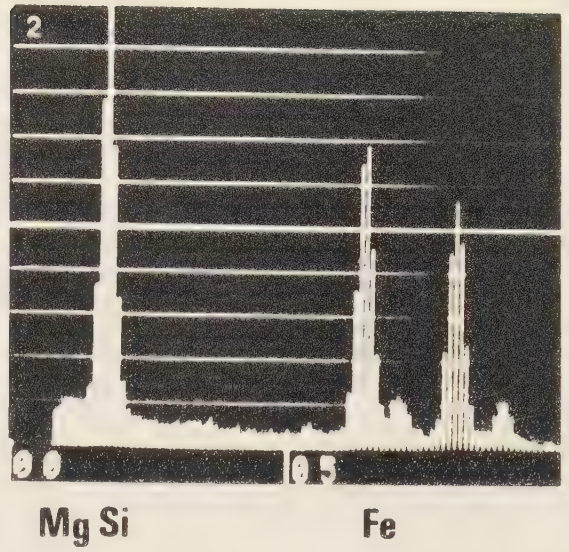


PLANCHE 12

ANTHOPHYLLITE

1 : Fibres.
x 1.700

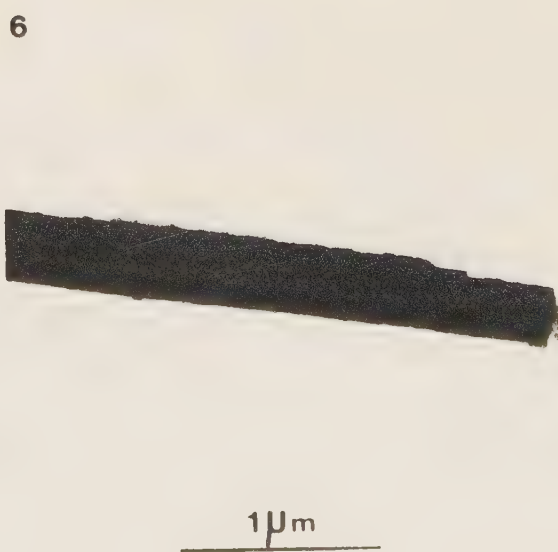
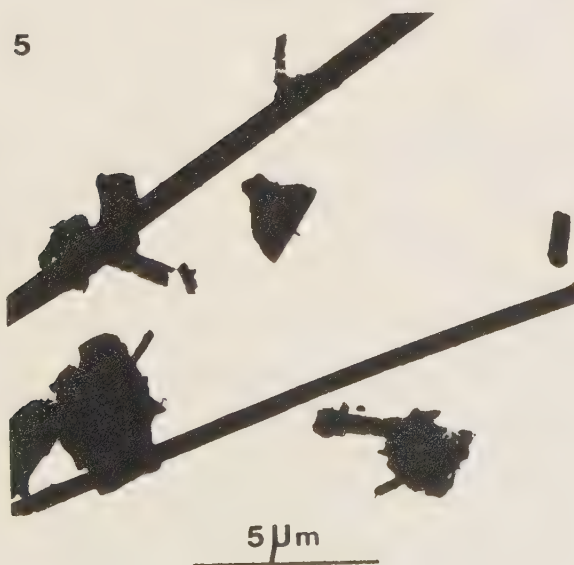
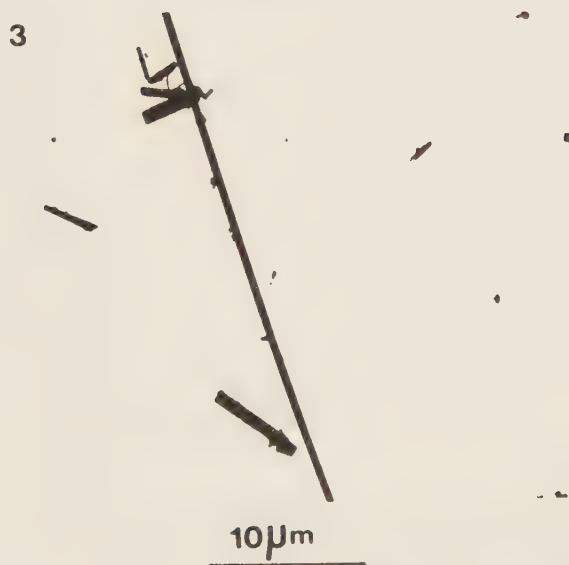
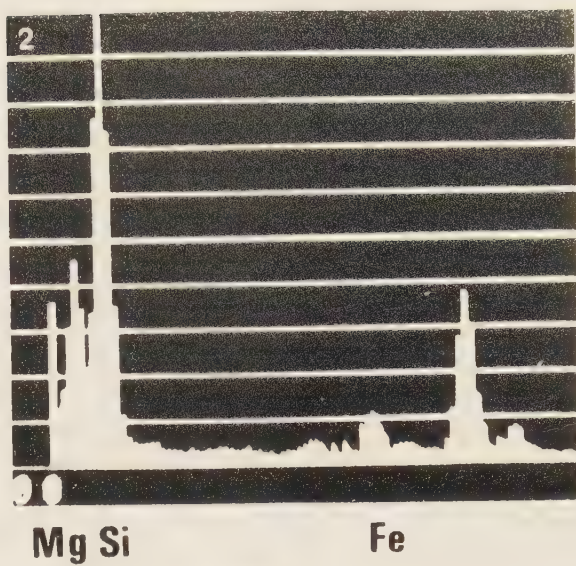
2 : Spectre d'émission de rayons X.

3 : Fibre longue.
x 2.200

4 : Fibre.
x 17.000

5 : Fibres.
x 5.200

6 : Fibre.
x 28.000



La caractéristique essentielle de l'amiante est d'être une matière minérale à structure fibreuse et cristalline (45, 2, 17).

Les amiantes les plus couramment utilisés sont le chrysotile, l'amosite et le crocidolite. Il faut noter l'importance de leurs propriétés physico-chimiques, et en particulier :

- l'incombustibilité ;
- la résistance aux agents chimiques agressifs ;
- la résistance aux micro-organismes ;
- la résistance électrique.

3.1.2. . . . LES AUTRES MATERIAUX FIBREUX -

De plus en plus, dans le bâtiment et en particulier dans les revêtements d'isolation, de flochage, à l'amiante se substituent les "produits de remplacement".

Le Syndicat National de l'Isolation a recommandé à ses membres de suspendre tous travaux de projection utilisant des matériaux à base d'amiante. De plus, l'arrêté du 29 juin 1977 interdit le flochage de revêtement à base d'amiante sur toutes les parois des bâtiments d'habitation (121, 162, 161) (décret du 23.03.1975).

Ces produits de remplacement sont des matériaux fibreux dont certains, comme la laine de verre, ont déjà fait l'objet d'études in vitro de leur pathogénicité (138, 160, 219, 234, 24).

Les échantillons de ces matériaux nous ont été fournis par le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment* que nous remercions vivement.

Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (C.S.T.B.) -
4, avenue du Recteur Poincaré, 75016 PARIS.

Parmi ces matériaux fibreux, nous avons étudié :

- la laine de verre ;
- la laine de roche utilisée en rouleau pour isoler les combles, par exemple ;
- la laine de roche dont deux types nous ont été remis.

Ces trois derniers produits sont utilisés en flochage par projection au jet pneumatique.

Nous avons préparé des échantillons destinés à la microscopie optique et à la microscopie électronique analytique à transmission.

Contrairement aux amiantes qui sont des silicates cristallins, les matériaux proposés en remplacement sont amorphes, donc dépourvus de forme cristalline. De plus, ils ne se délitent pas en fibrilles unitaires comme le chrysotile.

Le broyage des fibres de verre ne peut que réduire leur longueur, mais le diamètre de la fibre est conservé, si bien qu'un broyage très poussé réduit la fibre en poussières de verre (162).

3.1.2.1. . . . LA LAINE DE VERRE. (162)

Il existe actuellement deux types de fibres de verre :

- les fibres de verre obtenues en filaments continus dont les diamètres varient de 5 à 40 μm . Les plus fines, de diamètre voisin de 5 μm , sont réservées aux usages textiles ; les autres, plus grosses, sont employées en isolation ou pour renforcer les matières plastiques ;

- les fibres de verre produites par de nouveaux procédés ont un diamètre plus réduit qui rend les fils moins cassants. Les procédés d'étirement par la force centrifuge permettent de fabriquer des "micro-fibres" de diamètre inférieur à 5 μm .

Ces fibres, aux dimensions géométriques proches des fibres d'amiante, seraient susceptibles d'entraîner une nocivité analogue (13).

En microscopie optique, la laine de verre est constituée de longues fibres, rectilignes, translucides. Au microscope électronique à transmission, elles sont opaques aux électrons et elles portent, en bordure, des aspérités plus ou moins dressées comme des épines. Celles-ci seraient dues au procédé de fabrication.

Le spectre d'émission de rayons X est caractérisé par les pics des raies $K\alpha$ des éléments suivants :

- le Sodium, de très faible intensité ;
- l'Aluminium, à 1,49 KeV, peu important ;
- le Silicium, à 1,74 KeV, important ;
- le Calcium, à 3,69 KeV, de faible intensité ;
- le Fer, à 6,40 KeV, très peu important.

3.1.2.2. . . LA LAINE DE ROCHE EN ROULEAU.

Fabriquée à partir de silicates naturels fondus, le procédé d'étirement des fibres est semblable à celui de la laine de verre. Les fibres ont sensiblement la même taille.

En microscopie optique, apparaissent des fibres droites accompagnées de quelques fibres curvilignes. Des "gouttes", résidus de la roche fondue, sont visibles. Elles n'ont, semble-t-il, pas subi l'étirement.

En microscopie électronique à transmission, les fibres sont rectilignes, opaques aux électrons.

Le spectre d'émission de rayons X met en évidence les pics des raies $K\alpha$ des éléments suivants :

- le Silicium, à 1,74 KeV, très important ;
- le Soufre, à 2,31 KeV, peu important ;
- le Calcium, à 3,69 KeV, d'intensité élevée ;
- le Titane, à 4,51 KeV, peu élevé ;
- le Fer, à 6,4 KeV, peu important.

3.1.2.3. . . LA FIBRE DE CERAMIQUE POUR ENDUIT PROJETE.

L'échantillon reçu est un agglomérat, gris beige, constitué de paquets de fibres et de grains plus ou moins gros.

En microscopie optique :

- à faible grossissement, cet assemblage est constitué de fibres courtes, en majorité rectilignes, transparentes, tandis que quelques-unes sont courbes. Elles sont accompagnées de grains de taille variable ; certains d'entre eux sont opaques, d'autres translucides ; leurs contours sont irréguliers ;
- à plus fort grossissement, les fibres translucides ont un diamètre constant sur toute leur longueur. Leur taille est comprise entre 50 μm et 1 mm de longueur, pour un diamètre variant entre 10 et 50 μm .

En microscopie électronique à transmission, les fibres sont droites, opaques aux électrons ; elles sont bordées par des particules, visibles à un grossissement de 4.000 fois.

Le spectre d'émission de rayons X présente les éléments suivants :

- un pic K_{α} de Chlore, de très faible intensité, à 2,62 KeV ;
- un pic K_{α} de Calcium à 3,69 KeV ;
- un pic K_{α} de Fer, de faible importance, à 6,40 KeV ;
- un pic K_{α} de Nickel, de faible intensité, à 7,47 KeV.

3.1.2.4. . . LA LAINE DE ROCHE POUR ENDUIT PROJETÉ.

Deux échantillons de ce produit nous ont été remis ; nous désignerons par A et B chacun d'eux.

Tous deux sont constitués par des amas de fibres groupées en "flocons".

- LAINE DE ROCHE A :

En microscopie optique, les fibres sont courtes, de diamètre variable : entre 5 et 20 μm , transparentes, accompagnées de très nombreux grains, plus ou moins gros. Les plus importants sont constitués d'agglomérats de grains plus petits.

Au microscope électronique à transmission, les fibres sont compactes et opaques aux électrons. Leurs bords sont rectilignes.

Le spectre d'émission de rayons X est caractérisé par les éléments suivants :

- . un pic K_{α} de Calcium de moyenne intensité ;
- . un pic K_{α} de Titane peu important ;
- . un pic K_{α} de Fer de petite importance.

- LAINE DE ROCHE B :

Au microscope optique, elle se caractérise par une richesse en fibres plus grande que la laine de roche A. Les grains sont pratiquement absents, les fibres sont plus longues. La présence de quelques "gouttes" de roche fondue, un peu allongées mais n'ayant pas subi parfaitement le phénomène d'étirement, est visible. Le diamètre varie entre 5 et 50 μm .

En microscopie électronique à transmission, les fibres sont opaques aux électrons, compactes et rectilignes ; elles sont accompagnées, en bordure, de quelques débris.

Le spectre d'émission de rayons X comporte trois éléments :

- un pic K_{α} de Calcium, beaucoup plus important que pour la laine de roche A ;
- un pic K_{α} de Titane petit ;
- un pic K_{α} de Fer, de faible intensité.

Il semble donc difficile de différencier ces deux derniers échantillons entre eux.

Cependant, les spectres d'émission de rayons X des laines de roche pour enduit projeté sont bien distincts de celui de la laine de roche pour isolation thermique en rouleau. Le tableau suivant établit la comparaison.

TABLEAU COMPARATIF DES SPECTRES D'EMISSION DE RAYONS X

CHRYSOTILE A U.I.C.C.	LAINES DE VERRE EN ROULEAU	LAINES DE ROCHE EN ROULEAU	FIBRES CERAMIQUE pour ENDUIT PROJETE	LAINES DE ROCHE pour ENDUIT PROJETE
-	Na	-	-	-
<u>Mg</u>	-	-	-	-
-	Al	-	-	-
<u>Si</u>	<u>Si</u>	<u>Si</u>	-	-
-	-	S	-	-
-	-	-	Cl	-
-	Ca	<u>Ca</u>	<u>Ca</u>	<u>Ca</u>
-	-	Ti	Ti	Ti
Fe	-	Fe	Fe	Fe

- Les éléments présents dans les spectres figurent sous leur symbole atomique dans le tableau.
Au niveau du spectre, les pics correspondants sont ceux des raies K_{α} .
- Les éléments soulignés ont des pics K_{α} très importants dans les spectres.

PLANCHE 13

LAINÉ DE VERRE - LAINÉ DE ROCHE (ROULEAU)

MICROSCOPIE PHOTONIQUE

Photographie 1 : Fibres rectilignes de laine de verre.

1 : x 120

Photographie 2 : Fibres plus ou moins incurvées de laine de roche (rouleau).

2 : x 30

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION

Photographie 3 : Fibre de laine de verre.

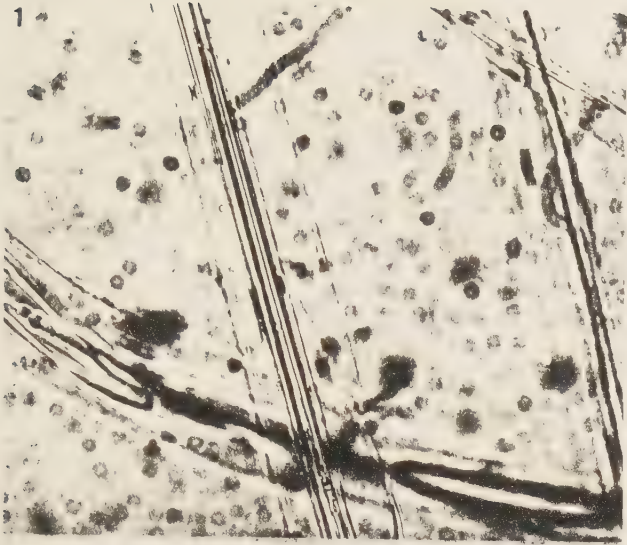
3 : x 27.000

Photographie 4 : Fibre de laine de roche (rouleau).

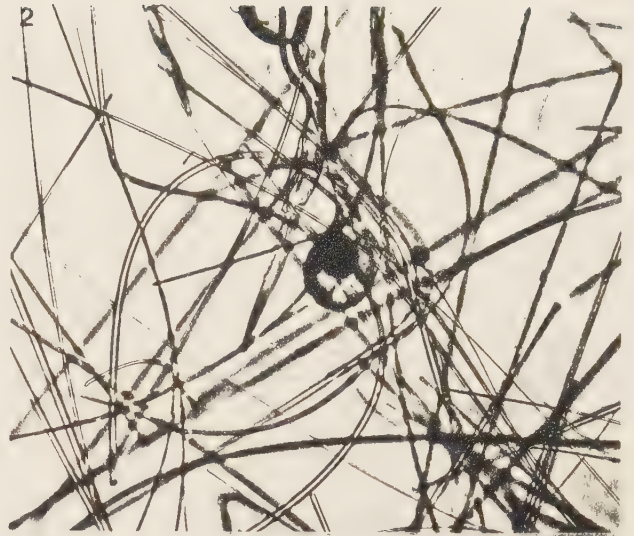
4 : x 4.000

Photographie 5 : Spectre d'émission de rayons X de la laine de verre.

Photographie 6 : Spectre d'émission de rayons X de la laine de roche (rouleau).



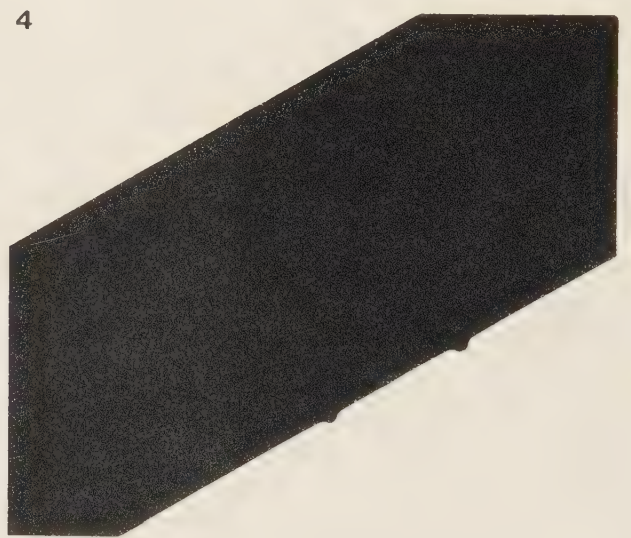
125 μ m



0,5mm



1 μ m



5 μ m

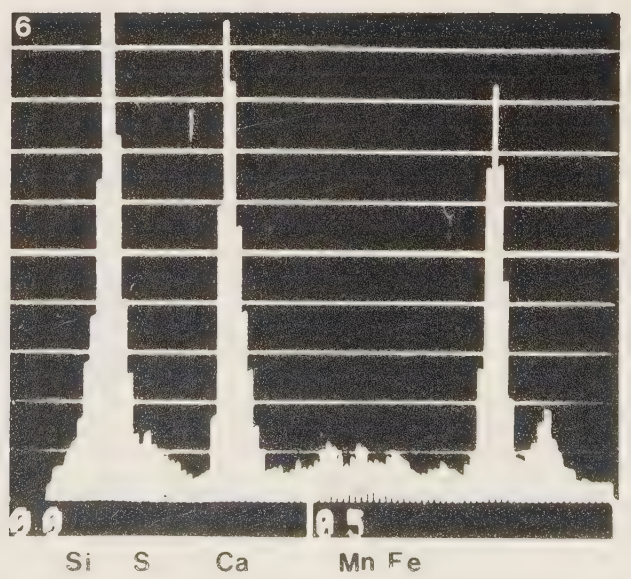
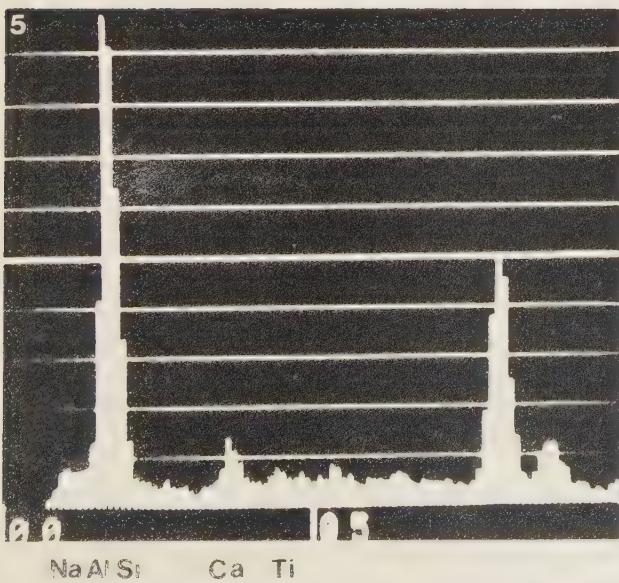


PLANCHE 14

FIBRES DE CERAMIQUE POUR ENDUIT PROJETE

MICROSCOPIE OPTIQUE

Photographie 1 : Fibres courtes accompagnées de grains.

1 : x 30

Photographie 2 : Fibres légèrement courbes, translucides.

2 : x 120

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION

Photographie 3 : Fibre.

x 1.700

Photographie 4 : Fibre.

x 4.000

Photographie 5 : Spectre d'émission de rayons X.



0,5mm



125μm



10 μm



5 μm

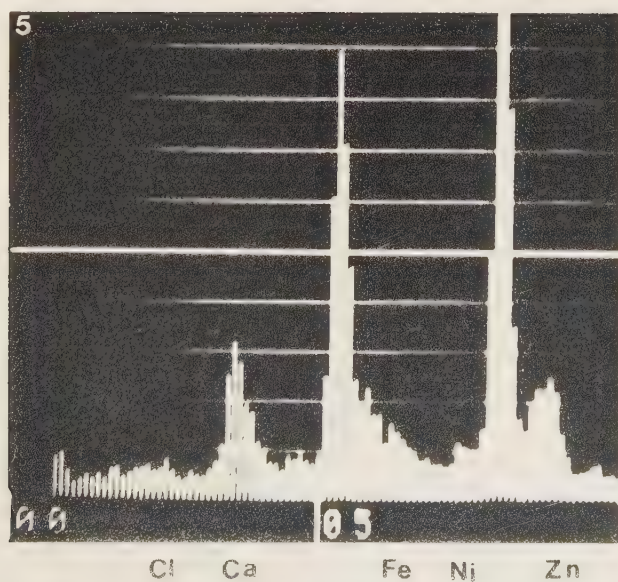


PLANCHE 15

LAINÉ DE ROCHE "A" POUR ENDUIT PROJETÉ

MICROSCOPIE OPTIQUE

Photographie 1 : Amas de fibres et de particules.

1 : x 30

Photographie 2 : Fibres et particules.

2 : x 120

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION

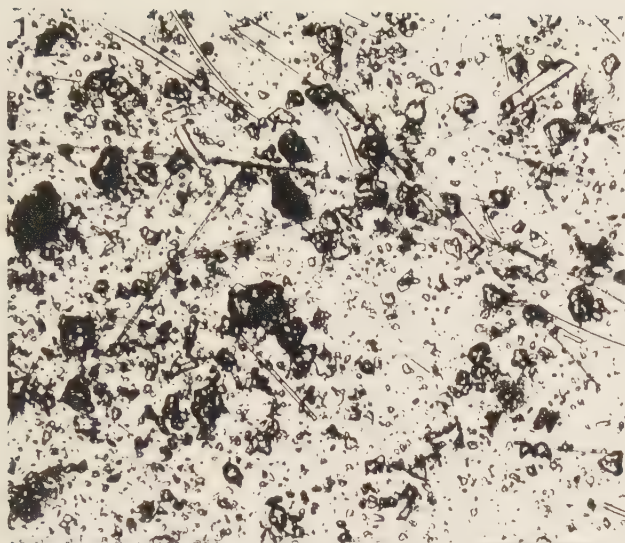
Photographie 3 : Fibre et particule.

3 : x 5.000

Photographie 4 : Fibre à fort grossissement.

4 : x 10.400

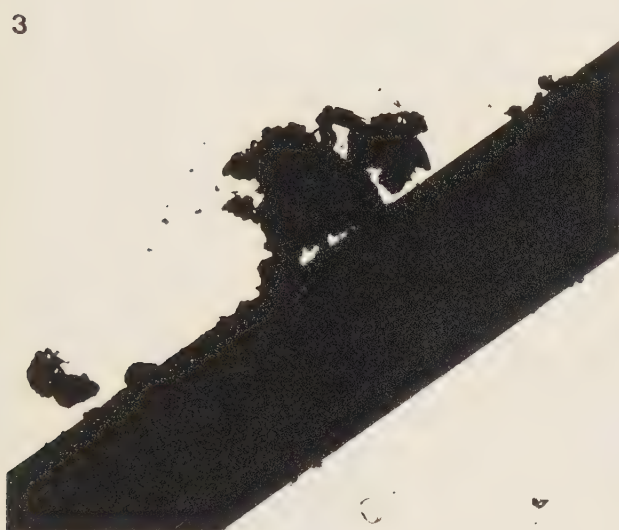
Photographie 5 : Spectre d'émission de rayons X.



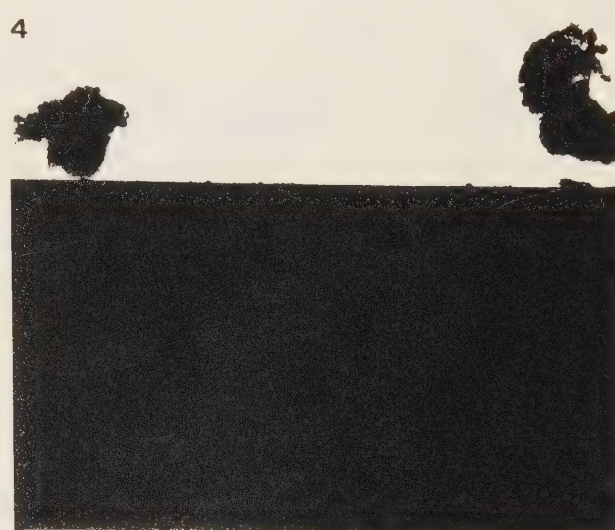
0,5 mm



125 μ m



5 μ m



1 μ m

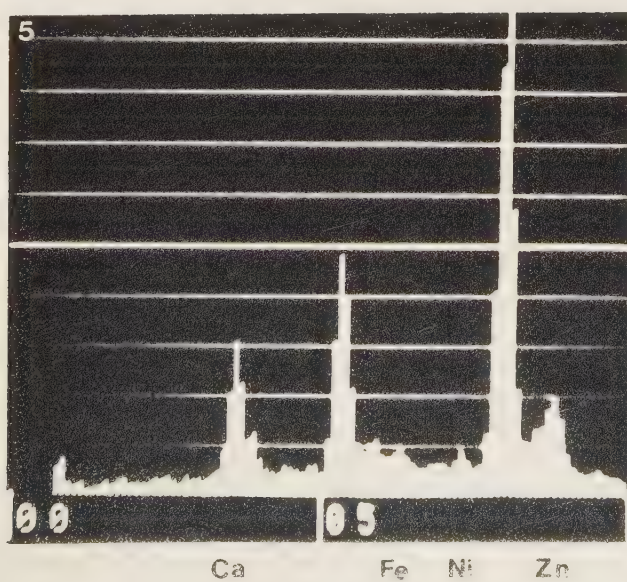


PLANCHE 16

LAINÉ DE ROCHE "B" POUR ENDUIT PROJETÉ

MICROSCOPIE PHOTONIQUE

1 : x 30

Photographie 2 : Amas de fibres et de particules.

2 : x 30

MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION

Photographie 3 : Fibre.

x 2.200

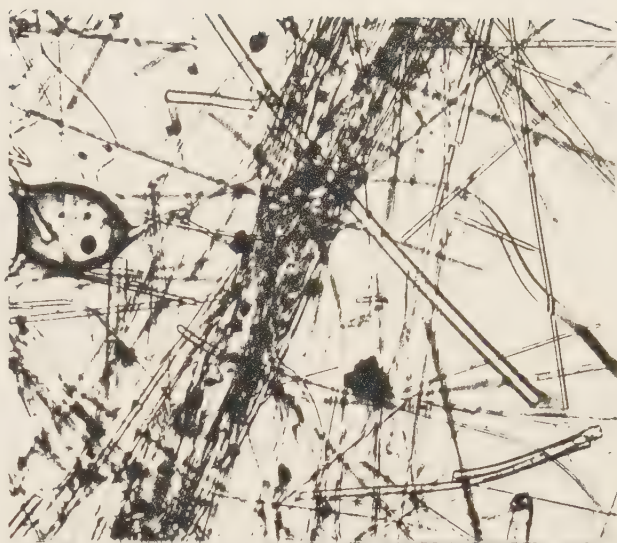
Photographie 4 : Fibre à fort grossissement.

x 7.700

Photographie 5 : Spectre d'émission de rayons X.



0.5mm



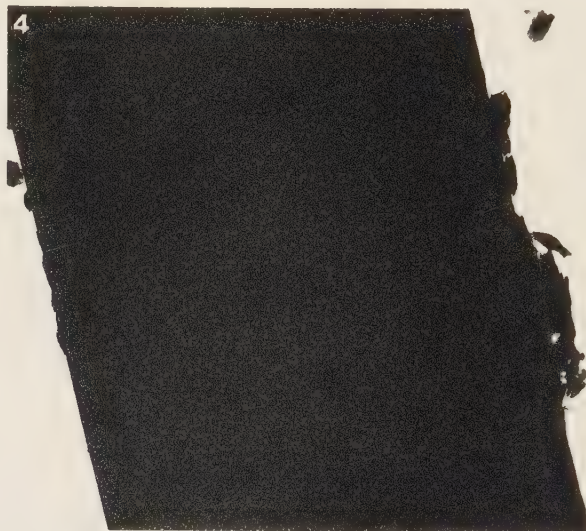
0.5mm

3

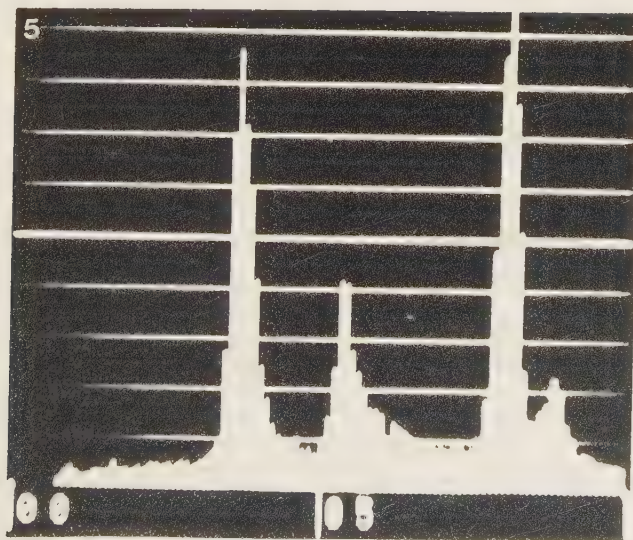


10µm

4



5µm



Ca Ti Fe

3.2. APPLICATION AU CONTROLE PARTICULAIRE

DES ATMOSPHERES

Au cours de ce travail, nous avons étudié des particules provenant d'atmosphère d'atelier de travail et des particules atmosphériques prélevées à l'intérieur de bâtiments ignifugés avec un matériau contenant de l'amiante.

Suivant l'étude envisagée, nous classerons ces échantillons en trois groupes :

- 1^{er} GROUPE : Etude qualitative générale des particules.
- 2^{ème} GROUPE : Recherche qualitative d'amiante.
- 3^{ème} GROUPE : Recherche et estimation du taux d'amiante par détermination pondérale.

3.2.1. . . . 1^{er} GROUPE : ETUDE QUALITATIVE DIRECTE DES PARTICULES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION -

3.2.1.1. . . . ORIGINE DES ECHANTILLONS.

Il s'agit de prélèvements atmosphériques effectués dans un atelier de soudage. Trois prélèvements ont été faits au proche voisinage des postes de soudure ; enfin, un correspond à l'ambiance générale de l'atelier.

Les caractéristiques des soudures effectuées à chacun des prélèvements apparaissent dans le tableau suivant.

PRELEVEMENT 1	Soudure semi-automatique de fils d'acier recouverts de cuivre, dans un flux d'Argon et de gaz carbonique.
PRELEVEMENT 2	Soudure à l'arc de baguettes d'acier entourées d'une gaine.
PRELEVEMENT 3	Soudure de plaques de cuivre avec des baguettes de phosphore-argent, dans un flux d'acétylène barbotant dans une solution de chlorure de cuivre.
PRELEVEMENT 4	Atmosphère générale de l'atelier.

Tous les captages n'ont pas eu lieu au même moment, mais en fonction du programme de travail de l'atelier. Pour les prélèvements 1, 2 et 3, qui intéressent directement le poste de soudage, la tête de captage se situe à 30 cm environ de la soudure. Cette distance n'est pas choisie au hasard, mais parce qu'elle représente sensiblement la distance séparant la soudure de l'orifice des voies aériennes supérieures du soudeur.

Enfin, le prélèvement 4 correspond à l'atmosphère générale de l'atelier. La tête de captage est placée au milieu du local, environ à égale distance de tous les postes de travail.

La méthode de préparation de l'échantillon par inclusion des particules dans un film support a été décrite précédemment (§ 2.2.2.).

3.2.1.2. . . RESULTATS.

FAMILLE	COMPOSITION	NOMBRE	TAILLE	ASPECT
é c h a n t i l l o n 1				
A	<u>Si</u> <u>Si</u> , Na, Mg, Al Fe	20	2 à 5 μm	variable : compact, anguleux, en feuillet
B	<u>Fe</u>	nombreuses	1 μm	étoilé
	<u>Fe</u> , P, Ca	18	2 μm	compact, bords arrondis
	<u>Fe</u> , Si, S, Mn	50	1 à 14 μm	poreux, suggé- rant un agglo- mérat particu- laire fin, à contours confus
C	Cu	nombreuses	1 à 5 μm	régulier, forme étoilée ou en bâtonnet
é c h a n t i l l o n 2				
A	<u>Fe</u> , Si, Mn, K, Ti Fe Cr	80	2 à 4 μm (1 à 12 μm)	conglomérat ± dense de petites sphères de diamètre < 1 μm
B	Cu	nombreuses	1 à 4 μm	aiguilles ou étoiles
C	Cr	5	5 à 10 μm	massif, dense, contours anguleux
D	<u>Cu</u> , Fe, Mn, K	1	2 μm	± dense, contours diffus ou réguliers

FAMILLE	COMPOSITION	NOMBRE	TAILLE	ASPECT
é c h a n t i l l o n 3				
A	Cr	25	2 à 6 μ m	hétérogène : poreux à bords irréguliers arrondis, compact à bords irréguliers
B	<u>Fe</u> (+ Si, Mg, Ca, K)	10	5 μ m	denses à contours irréguliers
C	<u>Mg</u> (+ S)	7	2 à 10 μ m	peu denses, en feuillets, contours très irréguliers, ou compacts à bords réguliers
D	<u>Cu</u> Cu (+ Ca) Cu (+ Si, P, Fe, S, Ca, K)	43	2 à 18 μ m	aiguilles étoi- lées ou particule compacte de den- sité moyenne formée d'agglomé- rats de petits grains, contours tourmentés
E	<u>Si</u> <u>Si</u> (+ Mg) <u>Si</u> (+ Ca, Na, Ti)	7	2 à 5 μ m	particules denses et compactes à contours réguliers
F	<u>Ag</u> (+ S, P, Si, Na)	8	2 à 4 μ m	compactes et denses

FAMILLE	COMPOSITION	NOMBRE	TAILLE	ASPECT
é c h a n t i l l o n 4				
A	<u>Si</u> (+ Mg ou Al) <u>Si</u> (+ Ca, K, Na, Fe, Cr, Zn)	36	1 à 18 μm	densité moyenne feuillets
B	Cr (+ Fe, Zn)	17	1 à 9 μm	feuillets, particules plus ou moins denses
C	Fe (+ Si, Cr, Mn, Ca, Zn)	7	1 à 15 μm	$\pm$ denses agglomérat d'uni- tés sphériques
D	<u>Ca</u> , Cr (+ Fe, Zn)	11	1 à 5 μm	compacité moyenne bords réguliers
E	<u>Si</u>	26	2,5 μm	compacité moyenne sphérique ou lamellaire
F	Cr, Si, S Cl, Na, K	2 1	2 μm	poreux, granuleux à contours diffus

- Dans les tableaux, les éléments soulignés ont les pics prépondérants. Lorsque d'autres atomes les accompagnent, ceux-ci sont inscrits selon un ordre décroissant de hauteur des pics.

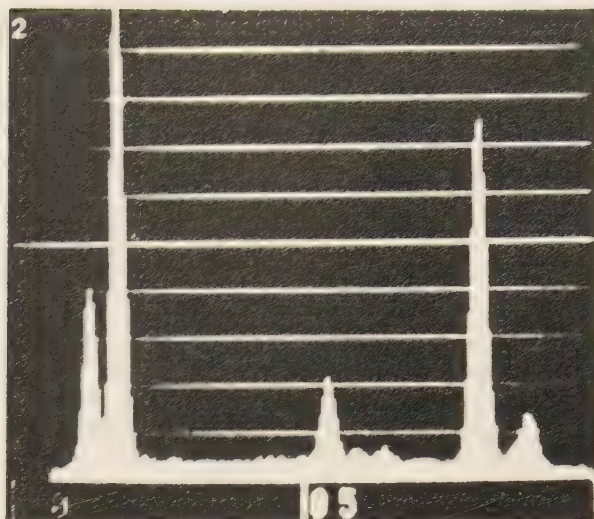
PLANCHE 17

E C H A N T I L L O N 1

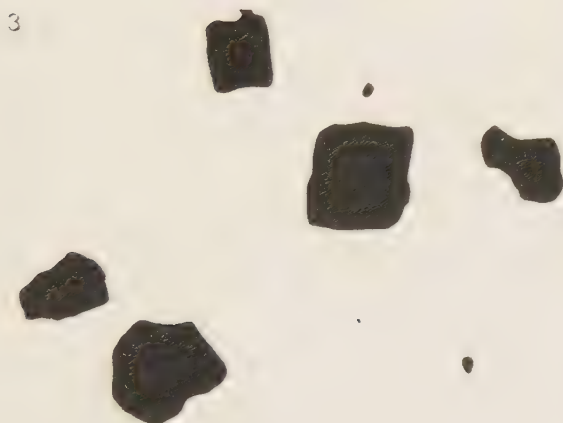
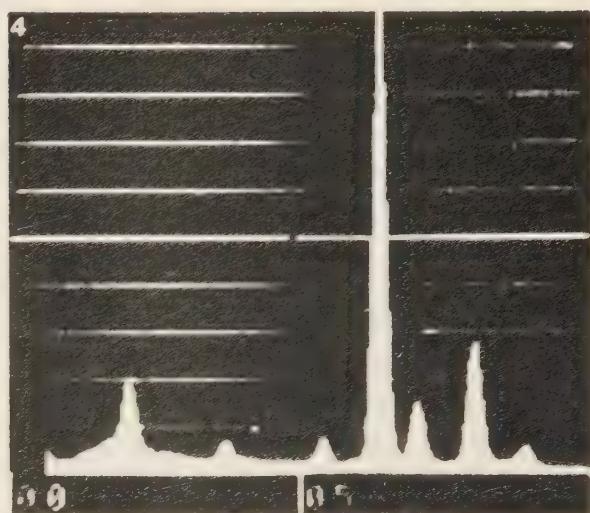
1 et 2 : Particule appartenant à la famille A
contenant du Magnésium et du Silicium
et son spectre d'émission de rayons X.
1 : 5.200 X

3 et 4 : Particules composées de Fer (famille B)
et leur spectre d'émission de rayons X.
3 : 5.200 X

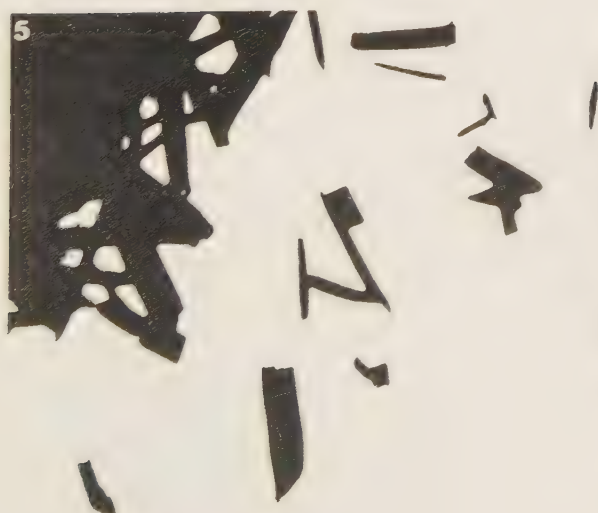
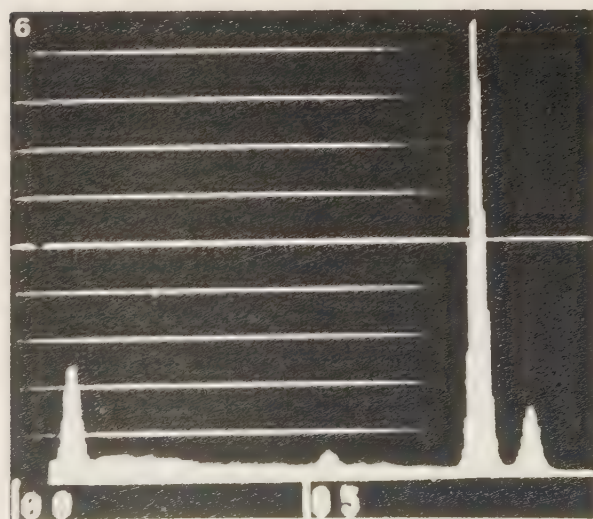
5 et 6 : Particules métalliques de Cuivre (famille C)
et leur spectre d'émission de rayons X.
5 : 5.200 X

5 μm 

Mg Si

5 μm 

Si Ca Fe

5 μm 

Cu(L)

Cu(K)

PLANCHE 18

E C H A N T I L L O N 2

1..... : Particule métallique formée d'un conglomérat de petites sphères contenant du Fer, du Silicium, du Calcium (famille A).

1 : x 30.000

2..... : Spectre d'émission de rayons X de la particule 1.

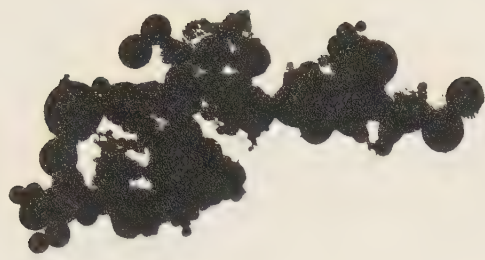
3 et 4 : Particules métalliques de Cuivre en aiguilles et en étoiles (famille B) et spectre d'émission de rayons X correspondant.

3 : x 5.200

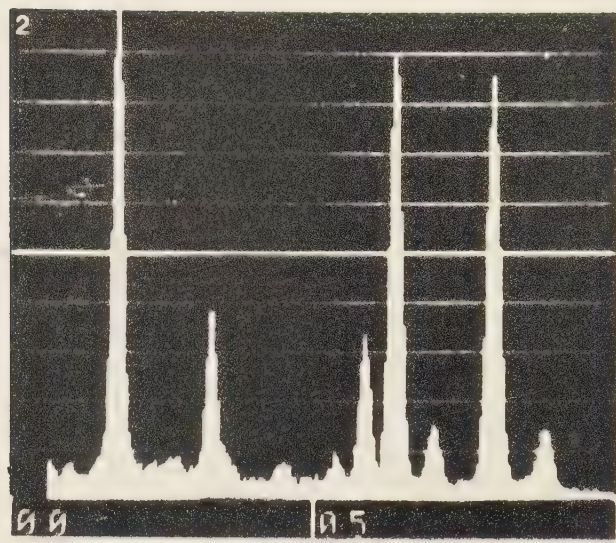
5 et 6 : Particules métalliques de Chrome (famille C) et leur spectre d'émission de rayons X.

5 : x 4.000

1



1 μm

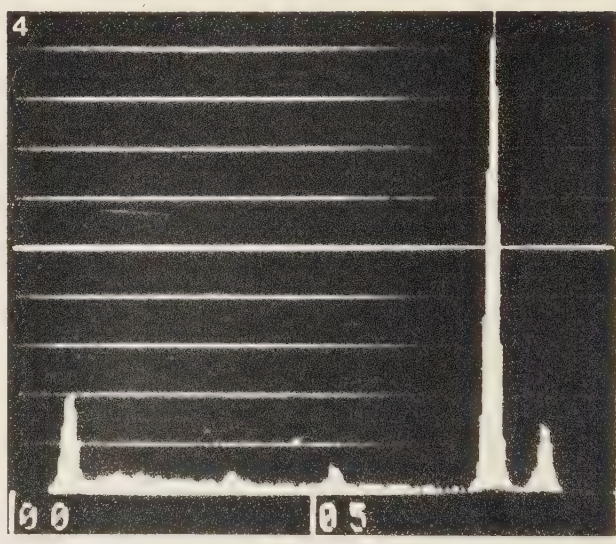


Si Ca Mn Fe

3



5 μm

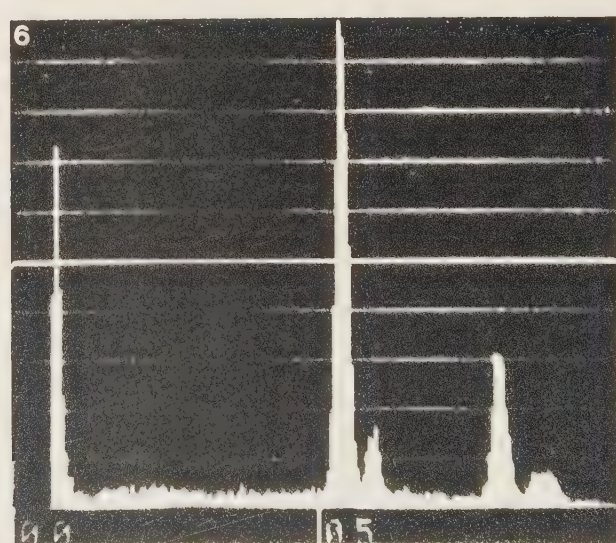


Cu (L) Cu (k)

5



5 μm



Cr Zn

PLANCHE 19

E C H A N T I L L O N 3

1 et 2 : Particule métallique de Chrome (famille A)
et son spectre d'émission de rayons X.

1 : x 15.000

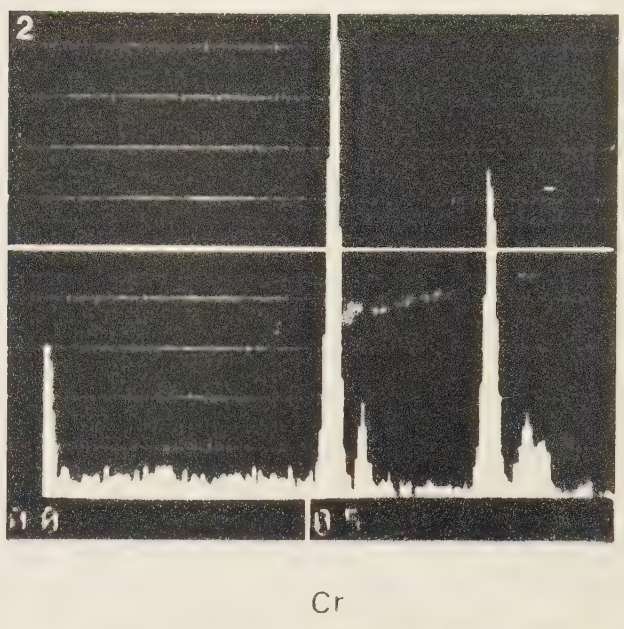
3 et 4 : Particule de la famille D et son spectre
d'émission de rayons X.

3 : x 15.000

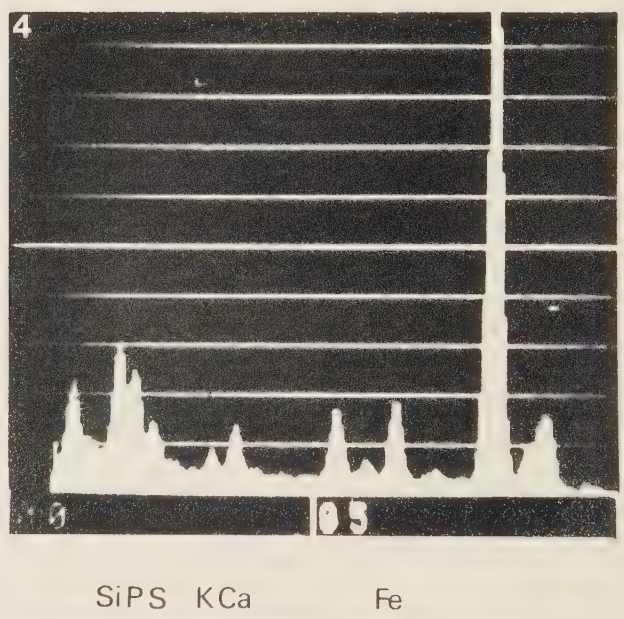
5 et 6 : Particule de la famille E et son spectre
d'émission de rayons X.

5 : x 5.200

1



3



5

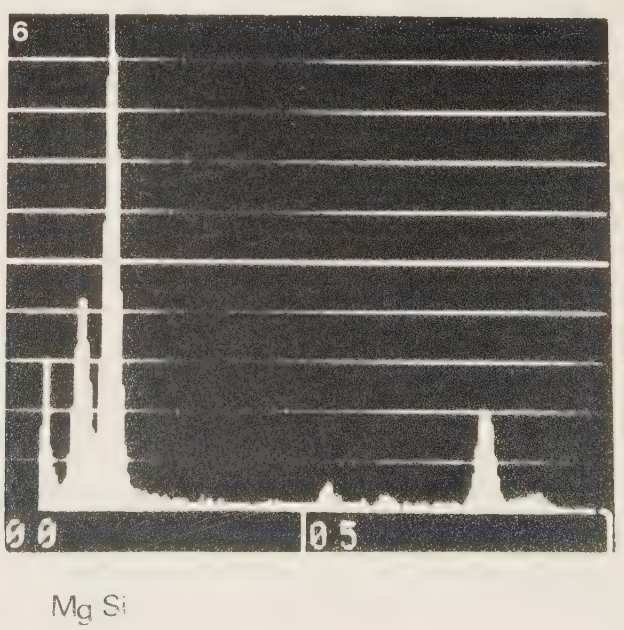


PLANCHE 20

E C H A N T I L L O N 4

ATMOSPHERE GENERALE

1 et 2 : Particule de la famille A et son spectre
d'émission de rayons X.

1 : x 5.200

3 et 4 : Particule de la famille B et son spectre
d'émission de rayons X.

3 : x 15.000

5 et 6 : Particule de Silicium (famille E) et son
spectre d'émission de rayons X.

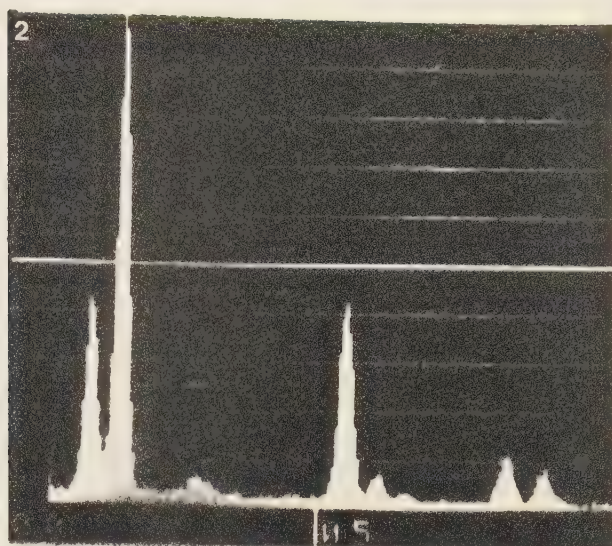
5 : x 15.000

1



5 μm

2



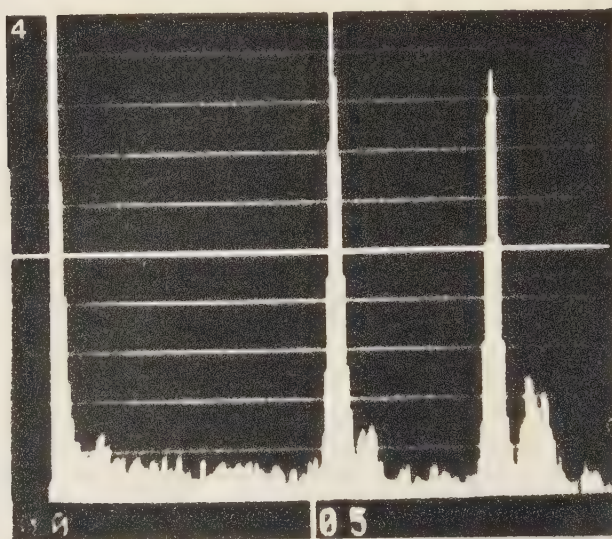
Mg Si

3



2 μm

4



Cr

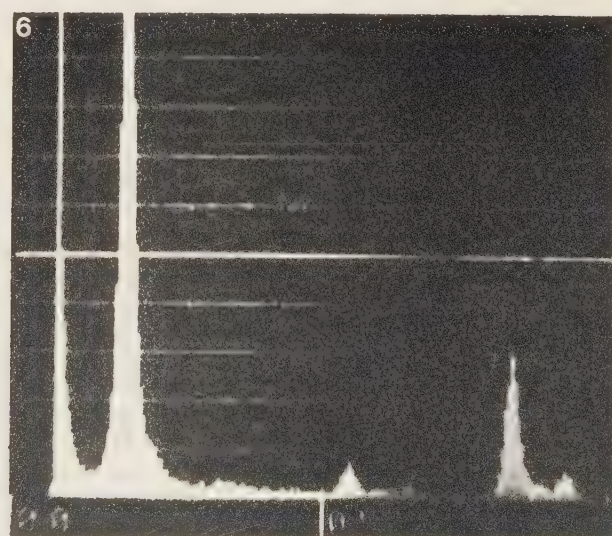
Zn

5



2 μm

6



Si

3.2.1.3. . . . COMMENTAIRES.

Pour des raisons de présentation des données, nous avons été amenée à proposer une classification des particules, dont on conçoit le caractère arbitraire.

Au niveau de tous les prélèvements, l'ESSENTIEL DE LA CONTAMINATION est représenté par des particules provenant directement de l'opération de soudure.

- LA NATURE DES PARTICULES :

- ... Le prélèvement 1 est riche en particules de Fer (pic K_{α} à 6,40 KeV et pic K_{β} à 7,05 KeV), de Cuivre (pic K_{α} à 8,04 KeV et pic K_{β} à 8,90 KeV) et de Silicium (pic K_{α} à 1,74 KeV).
- ... Le prélèvement 2 contient de nombreuses particules de Fer (pic K_{α} à 6,4 KeV, pic K_{β} à 7,05 KeV) et de Silicium (pic K_{α} à 1,74 KeV).
- ... Enfin, le prélèvement 3 renferme des particules de Cuivre (pic K_{α} à 8,04 KeV, pic K_{β} à 8,90 KeV), de Silicium (pic K_{α} à 1,74 KeV), ainsi que des particules d'Argent ($L_{\alpha} = 2,984$ KeV) et de Phosphore ($K_{\alpha} = 2$ KeV).
- ... Le prélèvement 4 : on retrouve certaines particules rencontrées ou émises au niveau des postes de soudure.

N.B. : La présence constante d'un pic de Silicium proviendrait de la silice contenue dans la gaine des baguettes de soudure. Cet élément se retrouve dans les trois prélèvements, mais aussi dans le prélèvement 4 correspondant à l'atmosphère générale de l'atelier. De plus, certaines particules peuvent provenir des travaux de soudure effectués aux postes voisins.

- LA TAILLE DES PARTICULES :

- ... Au niveau du PRELEVEMENT 1, la taille des particules se situe entre 1 et 5 μm .
- ... Dans le PRELEVEMENT 2, la taille des particules varie entre 0,1 et 12 μm , la plus fréquente étant entre 2 et 4 μm .

Il faut remarquer que la morphologie des particules du groupe A fait l'unité de ce groupe. Toutes les particules sont formées d'un CONGLOMERAT DE PETITS ELEMENTS SPHERIQUES de 50 nm à 200 nm de diamètre. Ce conglomerat peut être dense ou lâche. Toutes ces poussières ont un aspect identique, mais leur spectre est plus ou moins complexe. Les ELEMENTS SPHERIQUES sont eux-mêmes constitués de l'assemblage de POUSSIERES TRES PETITES. Ces sous-unités représentent un seul type chimique (Fer) ou une association de natures différentes (Fer + Chrome ; Fer + Silicium + Potassium + Manganèse) - (Planche 18, photographie 1).

80 particules font partie de ce groupe ; en ce qui concerne les particules de taille supérieure à 1 μm , nous avons relevé la répartition suivante :

Particules supérieures à 10 μm	8
" de 10 à 5 μm	15
" de 5 à 3 μm	25
" de 3 à 1 μm	32

Il est difficile de préciser la taille réelle des particules au niveau de l'air que respire le soudeur. L'agglomération des petites sphères peut se faire immédiatement dans l'air, dès leur libération, ou bien être le résultat de leur collecte sur le filtre Millipore.

... Pour le PRELEVEMENT 3, les particules émises au niveau de ce poste sont de petite taille (1 à 8 μ m pour la majorité).

... Dans l'atmosphère générale de l'atelier, PRELEVEMENT 4, les particules prélevées sont de taille assez petite. Ceci s'explique par l'éloignement de la tête de captage par rapport aux postes de soudage, seules les plus petites d'entre elles ont pu y parvenir, les plus grosses sédimentent rapidement.

Dans l'ensemble, la taille des particules se situe dans une gamme assez étroite où leur pathogénicité peut être importante en raison de leur pénétration facile dans les voies respiratoires.

3.2.2. . . . 2^{ème} GROUPE : RECHERCHE QUALITATIVE D'AMIANTE, APRES MINERALISATION, EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION -

3.2.2.1. . . . ORIGINE DES ECHANTILLONS.

Les échantillons qui nous ont été remis ont été prélevés dans un atelier. Au nombre de 4, ils représentent quelques grammes de poussière. Celle-ci est contenue dans des flacons à bouchons rodés et prélevée directement en différents points du local.

Cette poussière est grise et de texture très fine.

Après minéralisation, nous avons préparé, pour chaque prélèvement, 5 grilles (BALZERS UNION, 150 meshs, en cuivre) par la méthode d'inclusion dans un film de formvar décrite au paragraphe 2.2.2.

3.2.2.2. . . RÉSULTATS.

La recherche a porté sur 25 carreaux (5 carreaux par grille) pour chaque échantillon. L'observation a été faite à un grossissement de 17.000 fois.

Nous présentons dans le tableau suivant les résultats de la recherche qualitative d'amiante.

REFERENCE	AMIANTE	REMARQUES
ECHANTILLON 1	Chrysotile	Fibrilles unitaires
ECHANTILLON 2	Chrysotile	Nombreuses fibrilles unitaires
ECHANTILLON 3	Chrysotile	Rares fibrilles
ECHANTILLON 4	Chrysotile	Fibrilles

3.2.2.3. . . COMMENTAIRES.

La recherche d'amiante dans les 4 échantillons de poussière a été positive. Il a été trouvé de l'amiante chrysotile sous forme de fibrilles unitaires.

La morphologie de ces fibrilles est particulière et permet l'identification du chrysotile, car il faut noter la difficulté d'obtenir un spectre d'émission de rayons X à partir d'une quantité aussi faible d'amiante qu'est une fibrille.

3.2.3. . . . 3^{ème} GROUPE : ETUDE QUALITATIVE ET ESTIMATION
DU TAUX D'AMIANTE PAR DETERMINATION PONDERALE -

L'étude a porté sur trois séries d'échantillons.

- SERIE A :

Elle comprend trois échantillons prélevés dans un local de bureau dont le système de ventilation prévoit un passage de l'air sur un filtre d'amiante. Une recherche et une estimation du taux d'amiante ont été réalisées.

- SERIE B :

La série B renferme six échantillons atmosphériques provenant d'un local où a été enlevé le revêtement d'ignifugation à base d'amiante. Le but de notre étude a été de rechercher, à la suite de cette opération d'enlèvement, la présence de fibres et, dans le cas d'une recherche positive, d'en estimer la concentration pondérale.

- SERIE C :

Elle comprend cinquante échantillons atmosphériques prélevés à l'intérieur de divers locaux floqués directement ou non avec un matériau contenant de l'amiante. Ce revêtement est soupçonné de se détériorer et de céder des fibres d'amiante.

3.2.3.1. . . ETUDE QUALITATIVE ET ESTIMATION DU TAUX D'AMIANTE.
GRANULOMETRIE DES FIBRES DES SERIES A ET B.

Les modalités d'échantillonnage sont les suivantes : les poussières sont recueillies sur des filtres Millipore de porosité 0,8 μ m, de diamètre 30 mm, en ester de cellulose contenu dans des boîtes porte-filtre. Le débit volumétrique est de 500 litres par heure.

Pour la série A, la période d'échantillonnage est de six jours, ce qui correspond à un volume théorique filtré de 72 m³ d'air. Pour la série B, elle est de huit jours, soit 96 m³ d'air filtrés.

Le volume théorique total d'air pompé ne tient pas compte du colmatage du filtre qui entraîne une perte de charge. Le volume réel est inférieur à ce chiffre.

Les filtres ont été minéralisés en présence de phtalate de dibutyle et, à partir de chaque suspension de cendres minérales, nous avons monté 3 grilles par échantillon, par dépôt d'une partie aliquote comme le décrit le paragraphe 2.2.5.2. Nous n'avons pas procédé à une agitation importante aux ultra-sons, car une étude granulométrique des fibres était envisagée.

Au total, 10 carreaux par échantillon ont été observés ; chaque fibre rencontrée a été mesurée et comptée à un grossissement de 17.000 fois.

3.2.3.1.1. . Résultats -

- SERIE A :

Elle comprend trois prélèvements : A₁, A₂ et A₃.
Les résultats figurent dans le tableau suivant.

ECHANTILLON	RECHERCHE	AMIANTE	TAUX ng/m ³
A ₁	positive	Chrysotile	< 0,1
A ₂	négative	-	-
A ₃	négative	-	-

- SERIE B :

Les six prélèvements sont appelés B₁, B₂, B₃, B₄, B₅ et B₆, et les résultats sont :

REFERENCE	VOLUME m ³	TYPE AMIANTE	TAUX ng/m ³	OBSER- VATION
B ₁	192	Amosite	12	Présence de fibres de verre
B ₂	192	Amosite	16	
B ₃	96	Amosite	24	
B ₄	96	Amosite	19	
B ₅	96	Amosite	8	
B ₆	96	Amosite	9,5	

L'étude granulométrique laisse apparaître la présence de fibres de taille importante. Pour chaque échantillon B, sur 10 carreaux observés nous avons noté la répartition granulométrique suivante :

	GRANULOMETRIE		
	Nombre de fibres	Longueur (µm)	Diamètre (µm)
B ₁	4	0,1 - 1	0,25 - 0,50
	7	2 - 3	0,20 - 0,50
	4	4 - 8	0,25 - 0,80
	1	8 - 10	0,50
	4	12 - 18	0,25 - 0,75
B ₂	1	0,5 - 1	1
	4	1,5 - 3	0,20 - 0,50
	2	3 - 5	0,25 - 1
	2	10 - 14	0,50 - 1
B ₃	1	1 - 2	0,20
	1	4 - 5	1
	1	30	1
B ₄	1	1 - 2	0,20 - 0,50
	2	9 - 12	0,50 - 1
	1	12 - 15	1
B ₅	1	4 - 5	0,50
	1	10	0,80
	1	15 - 20	0,50
B ₆	5	0,50 - 1	0,10 - 0,20
	1	1 - 2	0,10 - 0,20
	2	5 - 10	0,20 - 0,50
	1	15	1

3.2.3.1.2. . Commentaires -

- SERIE A :

Dans cette recherche, le but que nous nous proposons était de savoir si, lors du passage de l'air dans le filtre d'amiante, il se chargeait ou non de fibres.

La très faible teneur trouvée ($< 0,05 \text{ ng/m}^3$) correspondant à la fibrille unitaire rencontrée ne permet pas de répondre affirmativement.

- SERIE B :

Après enlèvement du revêtement d'ignifugation, il persiste en suspension dans l'air un certain nombre de fibres. Les plus grosses sédimentent rapidement, tandis que les plus petites mettent plus longtemps à tomber sur le sol.

La structure de l'amosite n'est pas un critère caractéristique d'identification de ce type d'amphibole. L'étude comparative du spectre d'émission de rayons X obtenus avec le spectre d'émission de rayons X de l'échantillon témoin U.I.C.C. d'amosite permet son identification. Il faut noter la présence de fibres de verre dans l'échantillon B₃. Il n'a pas été trouvé de fibres ou de fibrilles de chrysotile.

En ce qui concerne le prélèvement, le choix du filtre aurait dû porter sur une porosité plus faible : $0,45 \mu\text{m}$ par exemple ; l'indication précise des volumes pompés est importante à connaître pour l'estimation du taux d'amiante.

PLANCHE 21

ECHANTILLONS DE POUSSIÈRES ATMOSPHÉRIQUES B₂ ET B₃

1 et 3 : Fibres d'amosite contenues dans l'échantillon B₂.

1 : x 17.000

3 : x 21.500

2..... : Fibrilles de Chrysotile de l'échantillon B₃.

3 : 21.500

4..... : Spectre d'émission de rayons X de l'Amosite.

ECHANTILLON DE VIN

5 et 6 : Fibrilles de Chrysotile isolées.

5 : x 17.000

6 : x 35.000

1



1 μm

2



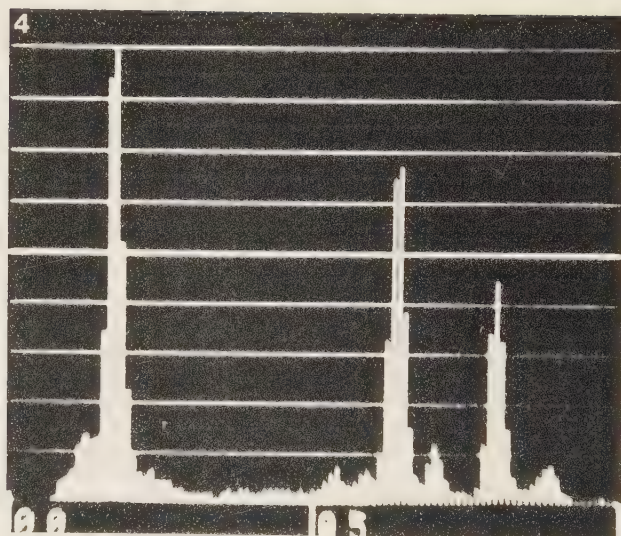
1 μm

3



1 μm

4



Mg Si

Fe

5



1 μm

6



1 μm

3.2.3.2. . . ETUDE QUALITATIVE ET ESTIMATION PONDERALE DU TAUX D'AMIANTE DE LA SERIE C.

Ces échantillons ont été rangés dans une série indépendante, car ils font partie d'un lot correspondant à une étude commune entre le Centre Scientifique et Technique du Bâtiment (C.S.T.B.) et le Centre de Microscopie Electronique et de Pathologie Ultrastructurale de l'Institut Pasteur de Lyon.

Ces échantillons ont été prélevés dans des locaux d'habitation (séjour, cuisine, chambre), des locaux de travail (bureau, atelier), des locaux destinés à recevoir du public (salle de bibliothèque, de restaurant, de gymnase), dont le point commun est d'avoir un revêtement d'ignifugation contenant de l'amiante. Ce revêtement a été projeté suivant la technique dite de "projection à sec" où le matériau, constitué d'un mélange d'amiante et de liant, est humidifié seulement à la sortie des lances de projection. Le résultat s'appelle le flochage. Son aspect blanc le fait ressembler à de la "meringue". Il peut être de consistance plus ou moins molle et se dégrader plus ou moins facilement.

Les modalités d'échantillonnage ont été décrites dans le paragraphe 2.1.1.2. concernant les prélèvements atmosphériques dans des bâtiments ignifugés par projection de matériau à base d'amiante.

Les échantillons ont été préparés, après minéralisation, par la méthode de dépôt d'une partie aliquote de suspension de cendres (§ 2.2.5.2.). Une agitation mécanique importante aux ultra-sons a eu

lieu pour séparer les fibres en fibrilles. Pour chaque échantillon, il a été préparé 3 grilles et 7 carreaux, au total, ont été observés.

3.2.3.2.1. . Résultats -

Les résultats, exprimés en ng/m^3 , sont présentés, ainsi que les caractéristiques de chaque prélèvement (volume pompé, type de local, étage, situation du flochage, mode de ventilation), dans le tableau suivant.

TABLEAU DE RESULTATSD E L A S E R I E C

REFE- RENCE	VOLUME POMPE (m ³)	N ^b d'H.	LIEU	NIVEAU	VENTILATION		FLOCAGE	TAUX AMI- ANTE ng/m ³	OBSERVATIONS
					amenée	Extrac- tion			
K-38-a	87,284	166	cuisine	26e	naturelle	mécanique	1er s.s/parking	1,2	chrysotile
J-33	40,761	160	salon	1er	pulsée	mécanique	2e s.s.	2,8	chrysotile
K-38-b	58,309	166	chambre	26e	naturelle	mécanique	1er s.s/parking	0,1	chrysotile
P-51	64,770	187	chambre	9e	naturelle	naturelle	s/face dalle	0,2	chrysotile
W-74	56,442	167	chambre	30e	pulsée	mécanique	1er s.s.	0,7	chrysotile
O-49	45,747	166	auditorium	2e	naturelle	naturelle	s/face escalier	2	chrysotile
Q-54	55,645	166	bibliothèque	3e	naturelle	naturelle	s/face dalle	0,5	chrysotile
J-34	43,498	170	terrasse	7e				0,3	chrysotile amosite
K-36	61,775	172	terrasse	31e				0,53	chrysotile
K-37-a	60,850	170	palier ascenseur	1er s.s.*	naturelle	mécanique	1er s.s/parking	2	chrysotile
K-37-b	38,461	169	couloir	1er s.s.	naturelle	mécanique	1er s.s/parking	14,5	chrysotile
M-40	59,913	167	préau	r. de ch**	naturelle	naturelle	s/face escalier	1,1	chrysotile
M-41	58,266	167	couloir	3e	naturelle	naturelle	s/face escalier	0,8	chrysotile amosite
M-42	57,737	165	palier	1er	naturelle	naturelle	s/face escalier	1	chrysotile amosite
N-44	57,393	162	parking	2e s.s.	naturelle	naturelle	s/face escalier	6	chrysotile amosite
N-45	48,153	163	couloir parking	2e s.s.	naturelle	naturelle	s/face escalier	0,8	chrysotile amosite
N-46	55,751	161	bureau	2e	naturelle	naturelle	s/face escalier	<0,1	chrysotile
O-48	50,232	167	bureau	1er	naturelle	naturelle	s/face escalier	0,1	chrysotile
P-52	63,563	185	chambre	4e	naturelle	naturelle	s/face dalle	0,2	chrysotile crocidolite
P-53	30,414	167	couloir	1er	naturelle	naturelle	s/face dalle	0,2	chrysotile
Q-55	58,943	165	salle de cours	2e	naturelle	naturelle	s/face dalle	0,8	chrysotile amosite
Q-56	64,740	165	bureau	r. de ch.	naturelle	naturelle	s/face dalle	2	chrysotile amosite
S-58	56,105	162	garage atelier	1er	naturelle	mécanique	s/face dalle	0,1	chrysotile

S-59	46,937	161	garage atelier	r. de ch.	naturelle	mécanique	s/face dalle	0,3	chrysotile amosite
S-60	54,606	161	garage atelier	1er s.s.	naturelle	mécanique	s/face dalle	0,3	chrysotile
T-61	51,163	161	atelier imprim.	1er	naturelle	naturelle	s/face charpente	2	chrysotile
T-62	57,193	192	atelier imprim.	1er	naturelle	naturelle	s/face charpente	1,2	chrysotile
T-63	56,563	189	atelier imprim.	1er	naturelle	naturelle	s/face charpente	0,6	chrysotile amosite
U-65	59,033	177	restaurant	6e	pulsée	mécanique	charpente	0,5	chrysotile
U-66	51,336	177	restaurant	6e	pulsée	mécanique	charpente	1,3	chrysotile
U-67	46,701	177	restaurant	6e	pulsée	mécanique	charpente	1	chrysotile
V-68	57,103	169	parking	1er s.s.	naturelle	mécanique	s/face dalle	0,3	chrysotile amosite
V-69	48,304	168	couloir parking	1er s.s.	naturelle	mécanique	s/face dalle	1	chrysotile
V-70	57,512	168	pallier ascenseur	1er s.s.	naturelle	mécanique	s/face dalle	0,8	chrysotile
W-71	46,235	166	séjour	15e	pulsée	mécanique	1er s.s.	0,5	chrysotile
W-76	57,078	165	couloir	1er s.s.	pulsée	mécanique	1er s.s.	0,6	chrysotile amosite
X-79	66,410	195	séjour	1er	naturelle	mécanique	1er s.s.	1,5	chrysotile amosite
Y-86	65,866	188	salle de sport	r. de ch.	pulsée	mécanique	s/face dalle	0,2	chrysotile amosite
Y-87	66,265	192	restaurant	2e	pulsée	mécanique	s/face dalle	1	chrysotile amosite
Y-88	65,193	192	bureau	r. de ch.	pulsée	mécanique	s/face dalle	0,2	chrysotile amosite
Y-89	61,056	192	local technique	4e	pulsée	mécanique	s/face dalle	0,1	chrysotile
Y-90	63,595	186	bureau	4e	naturelle	mécanique	s/face dalle	0,5	chrysotile
Y-91	55,635	188	bureau	9e	naturelle	mécanique	s/face dalle	0,2	chrysotile
X-80	75,360	218	séjour	34e	naturelle	mécanique	s/face dalle	0,2	chrysotile
X-82	61,257	200	couloir	1er s.s.	naturelle	mécanique	1er s.s.	0,5	chrysotile
R-57-a	76,806	193	atelier (vide)	r. de ch.	naturelle	naturelle	s/face charpente	>1 µg	chrysotile
R-64-a	78,806	192	atelier (vide)	r. de ch.	naturelle	naturelle	s/face charpente	500ng a1 µg	chrysotile
R-77-a	67,474	166	atelier (vide)	r. de ch.	naturelle	naturelle	s/face charpente	80	chrysotile
R-84-a	30,540	118	atelier (vide)	r. de ch.	naturelle	naturelle	s/face charpente	60	chrysotile
R-85-a	59,205	144	atelier (vide)	r. de ch.	naturelle	naturelle	s/face charpente	25	chrysotile

3.2.3.2.2. . Commentaires -

A la suite de ce tableau, il convient de préciser que :

- les prélèvements J-34 et K-36 ont été effectués à l'extérieur du bâtiment et que le second a eu lieu au niveau de l'extraction ;
- les prélèvements R-57-a, R-64-a, R-77-a, R-84-a et R-85-a, ont été effectués dans un atelier vide, après une opération de flochage, respectivement pendant la semaine où a eu lieu le flochage, puis une semaine, deux semaines, trois et quatre semaines après.

Différents types de ventilation sont rencontrés dans les locaux en question :

- la ventilation naturelle qui comporte une prise d'air en façade ou au niveau des ouvertures, avec une extraction dans les pièces humides ;
- la ventilation mécanique avec prise d'air en façade dans les pièces habitables (chambres, séjour) et extraction dans les pièces humides (cuisine, salle de bains, etc...) par une légère aspiration de l'air faite mécaniquement par un moteur électrique ;
- la ventilation pulsée avec amenée d'air par un système de gaine dans laquelle l'air est pulsé, c'est-à-dire soufflé, et l'extraction est due à une aspiration par d'autres conduites.

Suivant le type de local, le niveau où il se situe, nous avons une de ces ventilations (30).

Le revêtement floqué se situe à divers endroits ; pour chaque essai, ce paramètre est indiqué dans le tableau.

Les résultats pondéraux représentent une moyenne, pour chacun des échantillons, faite sur un comptage de 7 carreaux.

La recherche d'amiante dans des atmosphères de locaux devrait être négative, le flochage ne devant pas, théoriquement, céder des fibres ou des fibrilles à l'environnement de ces pièces ; les seules fibres présentes devraient avoir pour origine l'air extérieur dans lequel leur présence a été observée (207). Mais il a été montré, en pratique, que ce revêtement floqué subit une "érosion" ; en effet, malgré le liant, une quantité de fibres sont libérées et sont mises en suspension dans l'air.

Les résultats ont permis de classer les échantillons en deux groupes :

- un groupe, le plus important, ne comprenant qu'un seul type d'amiante : le chrysotile. On peut y ranger la majorité des échantillons ;
- un deuxième groupe caractérisé par deux amiantes : le chrysotile et l'amosite. On trouve dans cette deuxième catégorie les échantillons suivants : V-68, W-76, X-79, Y-86, Y-87, Y-88, J-34, M-41, M-42, N-44, N-45, Q-55, Q-56, S-59, S-60, T-63.

L'échantillon P-52 renferme du chrysotile et du crocidolite.

En effet, le flochage peut renfermer un seul type d'amiante, le plus souvent le chrysotile, ou plusieurs types. Il comprend alors le chrysotile, accompagné d'une amphibole : l'amosite ou le crocidolite, et parfois les deux. Ceci pourrait expliquer les deux types d'amiante rencontrés dans les échantillons cités.

Les spectres d'émission de rayons X mettent en évidence l'un et l'autre, par comparaison avec les spectres des témoins internationaux U.I.C.C. Des pics

supplémentaires, étrangers au spectre type, apparaissent : ils proviennent des particules voisines des fibres. Ces particules constituent le liant ou font partie des particules atmosphériques urbaines. Ceci est visible sur les photographies présentées.

Les cinq derniers échantillons indiqués dans le tableau présentent des taux élevés. Les échantillons R-57-a et R-64-a ont des teneurs élevées, respectivement supérieure à $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et comprise entre 500 ng et $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Puis, le taux décroît progressivement, tout en restant encore très supérieur à la quantité moyenne de la pollution générale urbaine.

Il faut constater cependant que, plus le laps de temps depuis la date de l'opération de floccage est grand, plus cette concentration diminue. Ceci est la conséquence de la sédimentation des fibres les plus grosses.

Nous présentons une série de planches illustrant quelques-unes des fibres d'amiante observées, accompagnées de spectres d'émission de rayons X.

PLANCHE 22

ECHANTILLON DE POUSSIÈRES ATMOSPHÉRIQUES

DE LOCAUX (C.S.T.B.)

- 1 : PRELEVEMENT K-37-b (palier ascenseur - 1^{er} sous-sol).
Fibres et fibrilles de chrysotile accompagnées
de particules minérales.
x 10.400
- 2 : PRELEVEMENT P-53 (couloir - 1^{er} étage).
Fibres de chrysotile.
x 21.500
- 3 : PRELEVEMENT Y-87 (restaurant - 2^{ème} étage).
Fibres de chrysotile.
x 17.000
- 4 : PRELEVEMENT X-80 (séjour - 34^{ème} étage).
Fibrille de chrysotile isolée.
x 21.500
- 5 : PRELEVEMENT S-59 (garage atelier - rez-de-chaussée).
Fibrille de chrysotile.
x 21.500

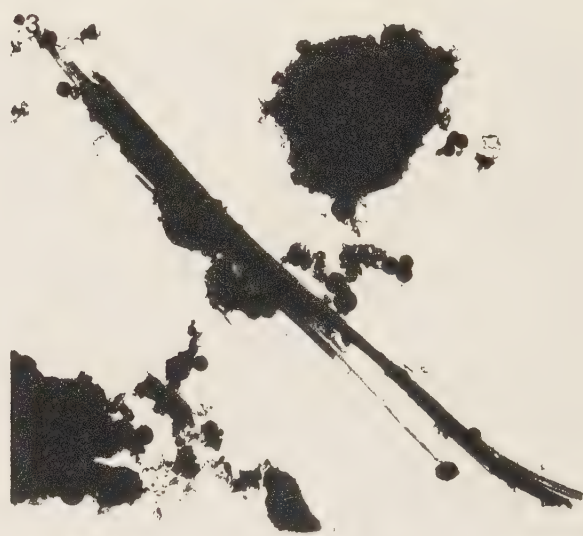


1 μm

2

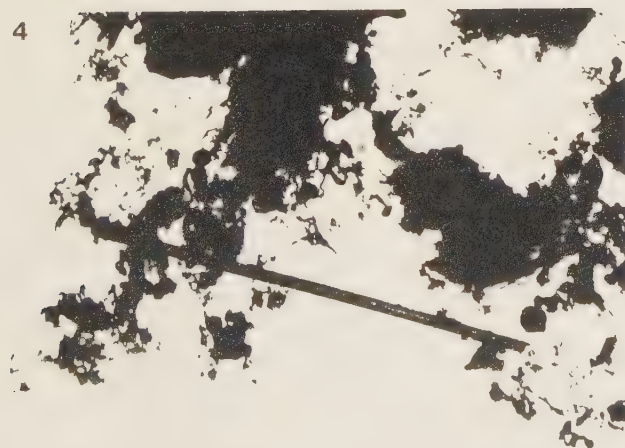


1 μm



1 μm

4



1 μm

5



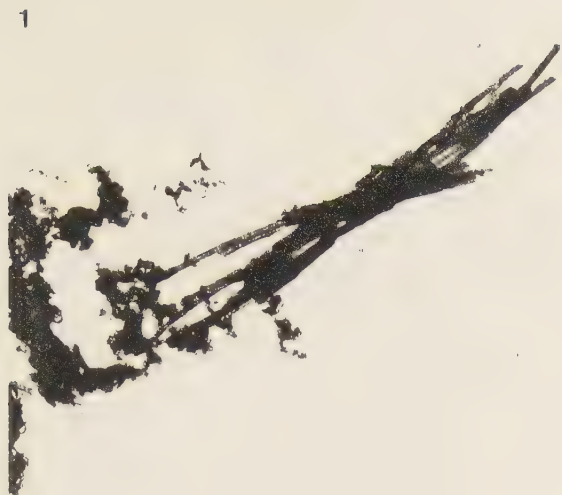
1 μm

PLANCHE 23

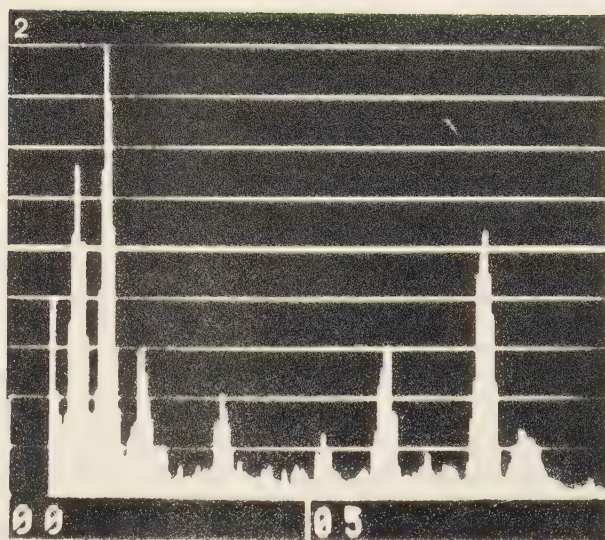
ECHANTILLON DE POUSSIÈRES ATMOSPHÉRIQUES

DE LOCAUX (C.S.T.B.)

- 1 : PRELEVEMENT N-44 (parking - 2^{ème} sous-sol).
Fibrilles de chrysotile en cours de séparation par
les ultra-sons.
x 27.000
- 2 : Spectre d'émission de rayons X du chrysotile.
- 3 : PRELEVEMENT U-65 (restaurant - 6^{ème} étage).
Fibrilles de chrysotile accolées.
x 17.000
- 4 : Spectre d'émission de rayons X du chrysotile.
- 5 : PRELEVEMENT U-66 (restaurant - 6^{ème} étage).
Fibrille isolée de chrysotile.
x 13.000
- 6 : Spectre d'émission de rayons X correspondant.



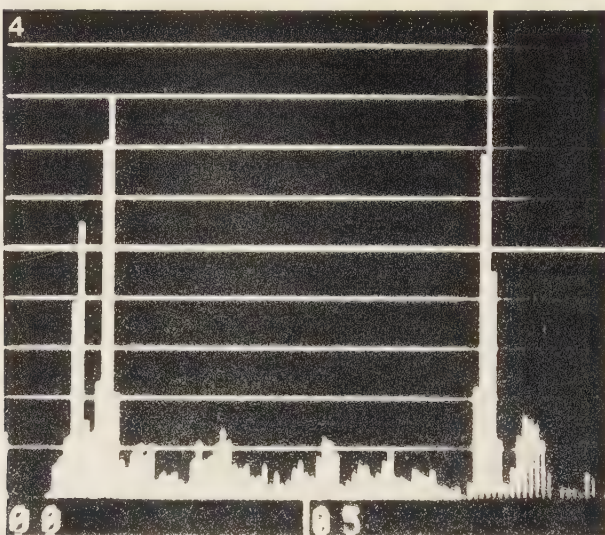
1 μm



Mg Si Pb Ca Fe



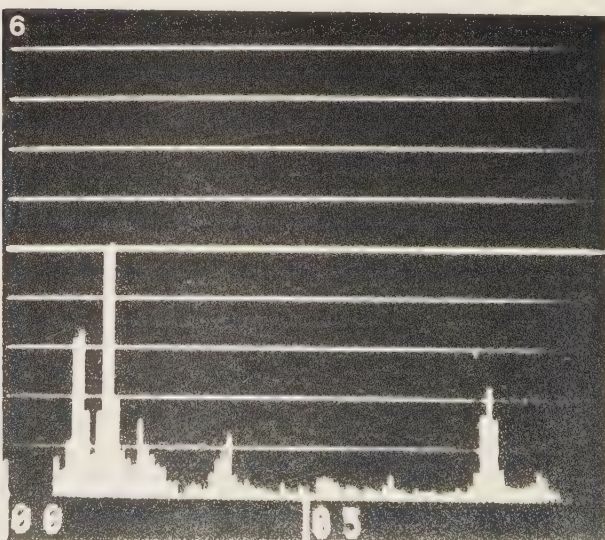
1 μm



Mg Si K Ca



1 μm



Mg Si Pb Ca

PLANCHE 24

ECHANTILLON DE POUSSIÈRES ATMOSPHÉRIQUES

DE LOCAUX (C.S.T.B.)

1..... : PRELEVEMENT N-44 (parking 2^{ème} sous-sol).
Fibre et fibrilles de chrysotile en amas
avec une particule minérale.
x 17.000

2, 3, 5 et 6 : PRELEVEMENT P-52 (chambre - 4^{ème} étage).
2 : Fibrille de chrysotile.
3 : Fibrilles de chrysotile plus ou
moins accolées.
5 et 6 : Fibre de crocidolite.

4..... : Spectre d'émission de rayons X du
chrysotile.

2 : 17.000 X

3 : 21.500 X

5 : 17.000 X

6 : 21.500 X

1



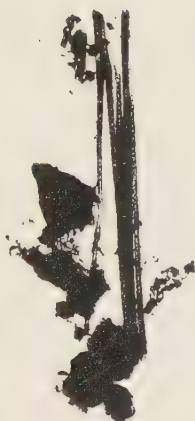
1 μm

2

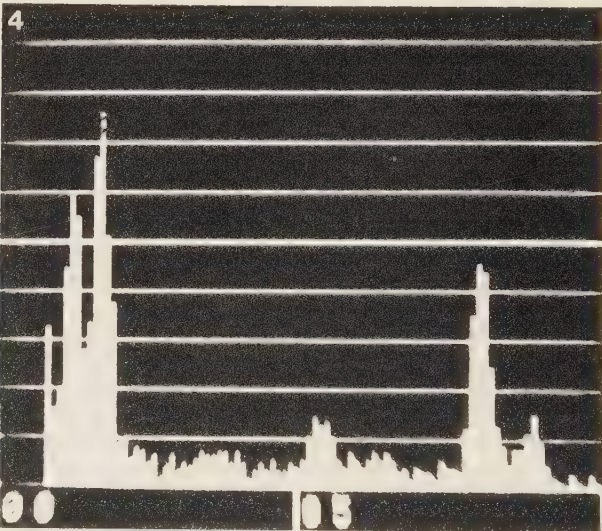


1 μm

3

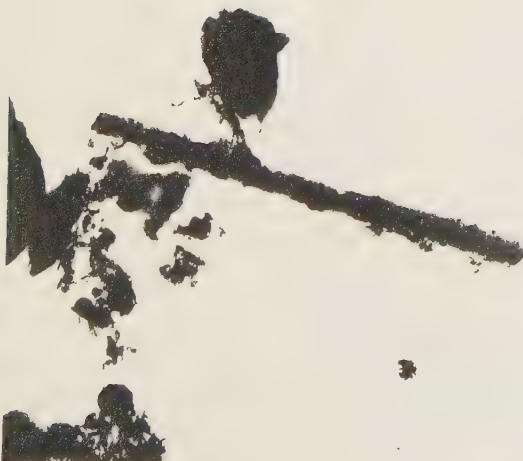


1 μm



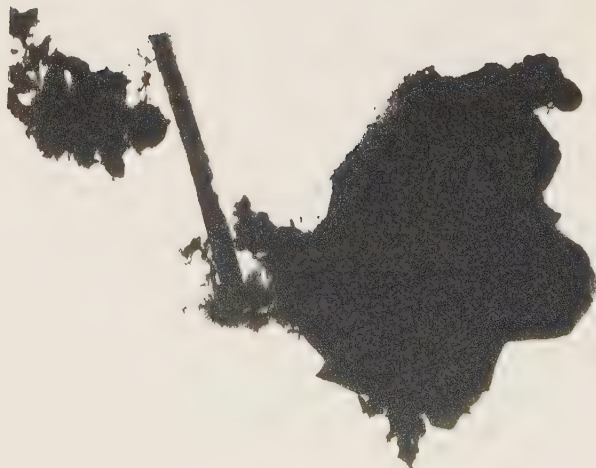
Mg Si

5



1 μm

6



1 μm

P L A N C H E 25

ECHANTILLON DE PARTICULES ATMOSPHERIQUES

PRELEVEES DANS DES LOCAUX (C.S.T.B.)

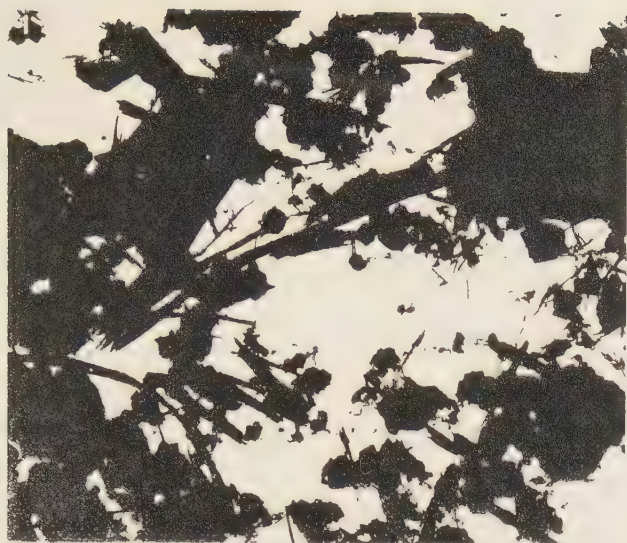
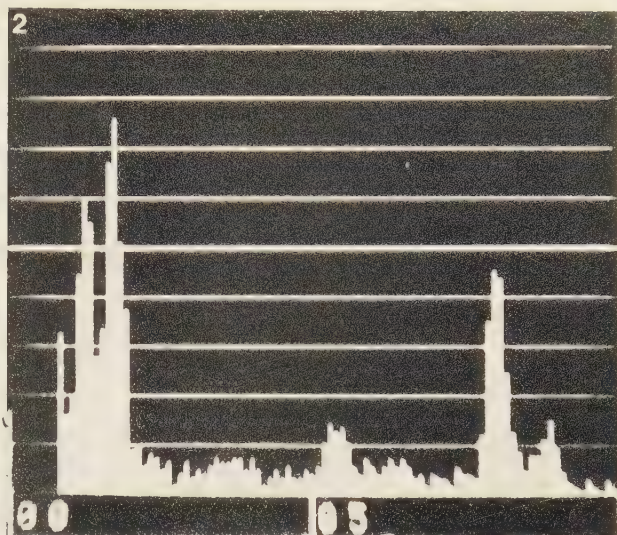
PRELEVEMENT R-57-a (atelier - rez-de-chaussée), quelques jours après le flocage.

1..... : Vue à faible grossissement d'une partie
d'un carreau. Amas de fibres et de
particules minérales.
x 2.200

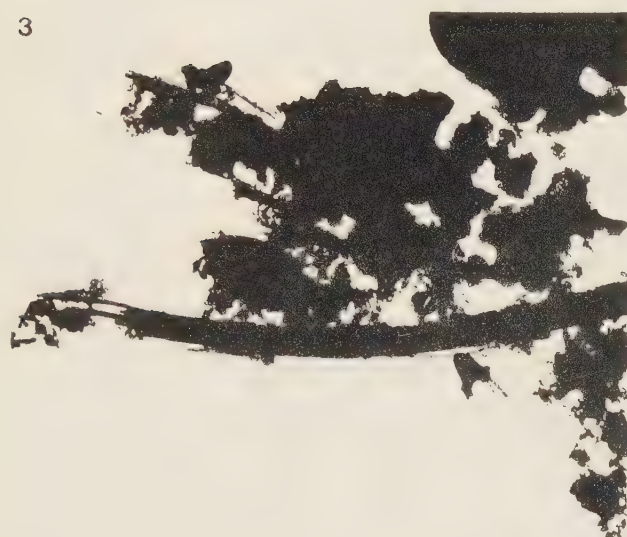
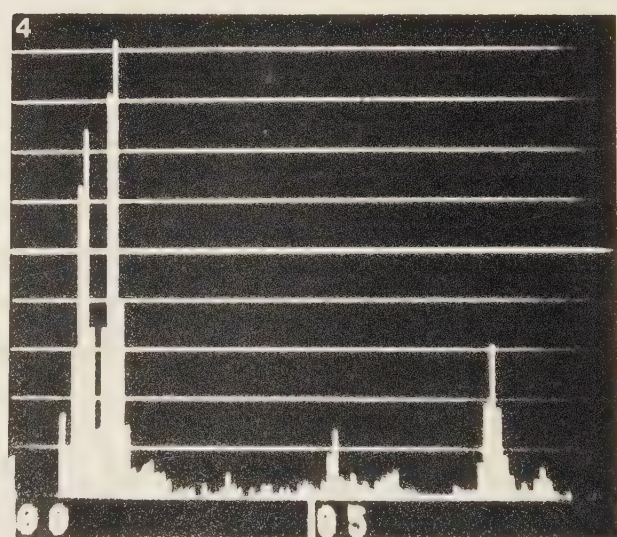
3..... : Fibre de chrysotile et particules
minérales.
x 13.000

5..... : Fibrilles de chrysotile accolées.
x 27.000

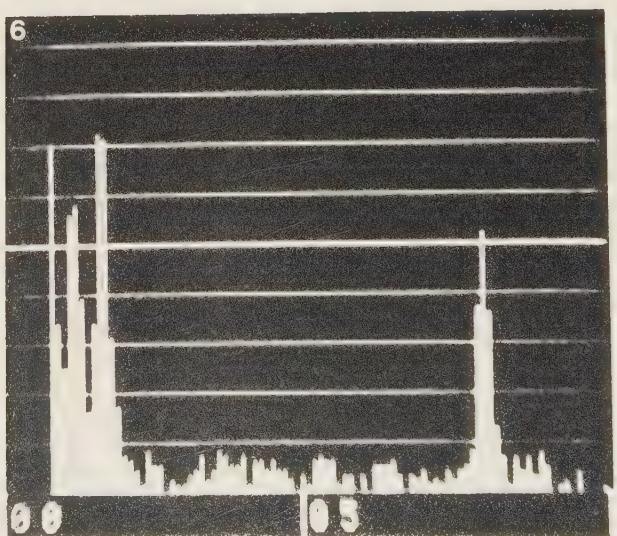
2, 4 et 6 : Spectres d'émission de rayons X
du chrysotile.

10 μm 

Mg Si

1 μm 

Mg Si

1 μm 

Mg Si

3.3. APPLICATION AU CONTROLE PARTICULAIRE

DES LIQUIDES

La troisième partie de notre étude a porté sur la recherche de particules dans des liquides. Il s'agit, plus précisément, de rechercher les fibres d'amiante dans des vins.

Ces boissons sont contaminées par des fibres d'amiante au moment de la filtration. En effet, certains procédés de filtration font intervenir des filtres en amiante-cellulose dont les avantages d'efficacité et de prix de revient sont notables. Ces qualités sont amoindries par le fait que ces filtres sont responsables de la cession de fibres d'amiante au produit filtré. Cet inconvénient touche certaines bières, limonades, certains cidres, vins, sodas et jus de fruits clarifiés (58, 59, 179, 243).

Dans l'eau, la présence de fibres a une origine différente. Elles proviennent en général des conduites d'amenées d'eau en fibro-ciment qui, pendant longtemps, ont été utilisées et dont un grand nombre sont encore en service (35, 53, 124, 131, 144, 152, 157, 165).

Actuellement, ces canalisations tendent à être remplacées par des conduites en acier ou en fonte pour les besoins en eau importants, et par des tuyaux en chlorure de polyvinyle qui sont à l'origine d'autres inconvénients. Les tuyaux de fibro-ciment sont réservés, de préférence, aux évacuations. Les dangers de pollution persistent cependant, car la cession de fibres intéresse alors, plus directement, la nappe phréatique.

4. D I S C U S S I O N

=====

CRITIQUE DE NOTRE TRAVAIL

=====

METHODE -

La méthode de prélèvement des particules atmosphériques.

Qu'il s'agisse de prélèvements atmosphériques effectués à l'extérieur ou à l'intérieur de locaux d'habitation, les particules se trouvant sur le filtre doivent être représentatives de l'atmosphère à étudier. Ceci est lié principalement à certains facteurs, en particulier à :

- la position de la tête de captage : la hauteur par rapport au sol et l'orientation (vers le bas) tendent à se rapprocher de la situation des orifices respiratoires ;
- au débit de la pompe : le débit de la pompe est fixé à 5 l/mn. Là encore, les conditions du prélèvement se rapprochent de celles de la respiration humaine. Toutefois, dans la fonction respiratoire, deux actions consécutives ont lieu : une inspiration, au cours de laquelle sont captés un volume d'air et des particules de différentes tailles, suivie d'une expiration par laquelle sont rejetés un volume d'air chargé de gaz carbonique, de l'eau et une certaine quantité de particules. Cette expiration constitue donc une épuration.

Ce cycle n'existe pas dans le fonctionnement de la pompe et cette "épuration" n'a pas lieu. Alors que les particules les plus grosses (10 μ m et plus) et celles assimilables à des gaz sont sans doute rejetées au moment de l'expiration, ce sont elles

qui sont retenues sur le filtre, tandis que les plus petites le traversent au niveau des pores.

D'autre part, les particules captées sur le filtre vont peu à peu en colmater les pores ; ce qui aura pour conséquence une diminution du débit, et donc une perte de charge ;

- la porosité du filtre : elle est fonction du lieu du prélèvement et du type de particules à étudier. En ce qui concerne la recherche d'amiante, la porosité, choisie en fonction du diamètre des fibres (0,1 à 1 μm), est d'environ 0,5 μm . Il est à remarquer qu'au cours du prélèvement, l'axe de la fibre peut être perpendiculaire à la surface du filtre, ou parallèle, puisque l'on retrouve des fibrilles de chrysotile dans les prélèvements étudiés (diamètre d'une fibrille : 34 nm) ;
- le volume pompé : Habituellement, le prélèvement est étalé sur une période de 7 jours, de façon à réaliser une moyenne dans le temps. La valeur du volume exact pompé est importante à connaître lorsqu'on doit faire une estimation pondérale ; le débit de la pompe varie avec le temps.

La méthode de préparation des échantillons.

Selon que nous désirions faire une étude qualitative ou quantitative, le mode de préparation est différent. Nous proposons deux méthodes de préparation.

La première préconise l'emploi d'un film support en formvar :

- les particules sont incluses dans le film de formvar. Ceci offre une meilleure résistance au faisceau d'électrons. Les particules ne sont pas soumises directement au vide. Mais une estimation pondérale n'est pas possible ;
- les particules sont déposées sur le film de formvar, à partir d'une suspension aqueuse. Cette variante rend délicate la micro-analyse. Sous l'effet conjugué de la focalisation du faisceau d'électrons et du vide, les particules ont parfois tendance à

être "aspirées" ; elles entraînent alors avec elles le formvar qui se déchire. Malgré cet inconvénient, ce mode de préparation rend possible l'estimation pondérale.

Cependant, le faible volume de suspension déposé sur la grille (5 μ l) permet de douter de la représentativité de la suspension. Nous nous sommes efforcée de prélever cette petite quantité à mi-hauteur dans le bécher où se trouvait la suspension. Afin de diminuer au maximum le phénomène de sédimentation obéissant à la loi de Stokes, et pour rendre la suspension homogène, nous avons eu recours à une agitation modérée sous l'action des ultra-sons (bac Millipore), le générateur d'ultra-sons étant arrêté au moment précis du prélèvement.

Après le dépôt des 5 μ l de suspension, les forces de tension superficielle ne sont pas les mêmes au centre et à la périphérie de la goutte. On peut donc penser que la concentration en fibres d'amiante sera différente selon que le comptage aura porté sur un carreau du centre ou du bord de la grille. Les résultats pondéraux que nous donnons sont des valeurs moyennes. Pour chaque échantillon, nous avons procédé à un comptage sur plusieurs carreaux, ceux-ci étant placés sur un diamètre, nous les examinons en partant d'un bord de la grille pour arriver à l'autre, à raison d'un carreau sur trois.

Nous avons donc essayé d'éliminer un certain nombre de facteurs défavorables. Il faut également mentionner qu'une violente agitation mécanique par les ultra-sons a été faite dans le but de séparer les fibrilles les unes des autres. Cette opération modifie la granulométrie des fibres et rend impossible une étude de répartition granulométrique.

Quoique longue, cette méthode de préparation est relativement facile à réaliser pour un opérateur entraîné. Un essai de standardisation a été tenté, mais les risques de contamination, le nombre d'étapes intermédiaires et, par conséquent, les risques de pertes, sont encore trop importants pour en faire une méthode de choix.

La reproductibilité des résultats reste étroitement liée aux conditions du prélèvement et de la préparation de l'échantillon, qui ne sont pas encore standardisées.

La seconde méthode prévoit la dissolution du filtre : elle a l'avantage de diminuer le nombre des manipulations intermédiaires, donc les risques de pertes ; elle ne modifie pas la façon dont sont déposées les particules sur le filtre, ainsi que leur répartition. Toutefois, cette méthode, qui nécessite deux évaporations au carbone, demande une grande maîtrise de l'évaporateur.

Nous n'avons pas eu recours à ce type de préparation, mais c'est vers cette méthode que nous nous tournerons certainement dans la suite de nos travaux.

L'étude quantitative peut donner lieu à deux sortes de réponses : un résultat pondéral et un résultat en nombre de fibres. Si l'on souhaite obtenir ces deux valeurs, deux analyses seront demandées.

LA METHODOLOGIE D'ANALYSE -

La mesure de la longueur des fibres.

Les fibres sont mesurées directement sur l'écran fluorescent par l'intermédiaire de repères étalonnés préalablement (§ 2.3.2.3.) à différents grossissements. Cet étalonnage a été fait à l'aide de billes de latex dont le diamètre moyen est de 2,1 μm . Il s'agit d'une estimation, car cette opération d'étalonnage n'est pas rigoureuse comme elle le serait avec l'emploi d'un réseau ; de plus, il faut mentionner l'erreur due au phénomène de parallaxe.

L'identification des particules : la micro-analyse.

Si l'identification du chrysotile, par son aspect curviligne caractéristique, mais surtout grâce à la structure tubulaire et au canalicule central de ses fibrilles unitaires, ne présente pas de difficulté, il en est autrement pour les autres amiantes. En effet, la différenciation morphologique des amphiboles est difficile, sinon impossible. Nous avons alors recours à une technique d'analyse, et en particulier à la micro-analyse des rayons X par dispersion d'énergie. Nous ne reviendrons pas sur le principe de cette méthode qui est décrite précédemment au paragraphe 1.3.3.2. L'identification des amphiboles se fait par la mesure du rapport des pics $\frac{\text{Si}}{\text{Mg}}$ et par comparaison avec les spectres témoins des échantillons internationaux.

La micro-analyse des autres particules permet d'établir la composition chimique élémentaire, mais cette méthode ne permet pas de détecter les éléments de numéro atomique inférieur à 9 et, en pratique, inférieur à 11. En particulier, les principaux éléments constitutifs de la matière organique que sont le carbone (numéro atomique 6), l'hydrogène (numéro atomique 1), l'oxygène (numéro atomique 8) et l'azote (numéro atomique 7), ne sont pas identifiés par l'analyseur de rayons X.

Ceci s'explique de la façon suivante : les éléments de numéro atomique inférieur à 9, lorsqu'ils sont soumis à un bombardement électronique, émettent des rayons X. Ces rayons X possèdent une trop faible énergie pour être détectés. En effet, le détecteur, constitué par un cristal de Silicium-Lithium, est protégé par une fenêtre de Béryllium dont l'épaisseur est trop importante pour laisser passer les rayons X de faible énergie, donc ceux de ces éléments.

C'est pour cette raison que nous procédons à une minéralisation qui détruit la matière organique.

Il faut signaler qu'un des avantages de la micro-analyse en énergie est la rapidité de l'analyse. Au fur et à mesure que les rayons X sont détectés par le cristal de Silicium-Lithium, les pics du spectre grandissent simultanément et l'analyse peut être faite en un temps très court (moins d'une minute). Au contraire, l'analyse en longueur d'onde est très longue, car il faut rechercher les angles de diffraction des rayons X correspondant aux éléments présents dans l'échantillon ; mais elle permet de détecter les éléments de numéro atomique inférieur à 11. La détection peut aller jusqu'à 10^{-16} g pour la micro-analyse en énergie.

COMPARAISON DE LA MICROSCOPIE OPTIQUE
ET DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION -

Au cours de notre travail, il n'a été fait appel à la microscopie optique que dans l'étude comparative des amiantes et des matériaux fibreux, mais nous pouvons remarquer que :

L'intérêt de la microscopie optique porte sur les points fondamentaux suivants :

- rapidité de préparation de l'échantillon ;
- rapidité et facilité d'observation ;
- coût peu élevé du matériel ;
- durée limitée du temps de travail, donc prix de revient d'une analyse peu important.

Mais cette méthode reste limitée par le faible pouvoir séparateur, ce qui implique une sélection de la taille des particules vers les plus grosses (supérieures à $0,5 \mu\text{m}$). De plus, la microscopie optique ne comporte aucun critère cristallographique ou cristallographique d'identification. En ce qui concerne le contrôle de la pollution par l'amiante, l'emploi de cette méthode doit être retenu pour effectuer un dégrossissage des échantillons, soit un contrôle routinier de l'exposition professionnelle des ouvriers de l'amiante.

La microscopie électronique analytique par transmission présente un certain nombre d'avantages :

- Le pouvoir de résolution d'un microscope électronique peut descendre à quelques angströms. Les particules atmosphériques de taille inférieure à $0,5 \mu\text{m}$ peuvent être observées aisément. Les "classes" de tailles pourront être plus étroites et plus nombreuses.

- Il est possible de procéder directement à une analyse des particules par l'étude du réseau de diffraction électronique. Il est toutefois indispensable que la particule étudiée soit suffisamment isolée et transparente aux électrons. L'interprétation de la figure de diffraction pose des difficultés. Lorsque les anneaux sont nets, il est possible de déterminer la nature de la particule par superposition avec un système d'anneaux correspondant à un corps connu. Nous n'avons pas utilisé cette possibilité offerte par le microscope, car nous disposions de l'analyseur de rayons X EDAX 707 B.

Malgré ces éléments favorables, ce moyen d'étude perfectionné comporte quelques inconvénients :

- Les manipulations réclament beaucoup de minutie et de temps, en particulier au niveau de la préparation de l'échantillon.
- Il y a un risque de détérioration de la membrane support, et quelquefois des particules elles-mêmes. En effet, au contact du vide et sous l'action du bombardement d'électrons, ces poussières peuvent être endommagées si le faisceau est trop intense et trop focalisé. C'est le cas des fibrilles d'amiante qui, lorsqu'on les examine longuement, se déforment sous l'impact des électrons : le canalicule central se rétracte et se tord.
- Un autre risque de détérioration provient du phénomène de contamination. Les vapeurs émises par le fonctionnement de la pompe à diffusion d'huile et par l'élévation de température des joints de caoutchouc due au faisceau d'électrons peuvent provoquer une diminution de la transparence du film support. Il arrive alors que les contours des particules se troublent. Cette contamination est d'autant plus forte que l'intensité du faisceau est importante et que l'échantillon est bon conducteur de la chaleur. Pour éviter ce phénomène, il suffit de refroidir le voisinage de la préparation par de l'azote liquide. Le système de décontamination est constitué par des pièces métalliques en cuivre, reliées par des fils conducteurs, également en cuivre, au récipient rempli d'azote liquide. Ces pièces métalliques très froides captent les vapeurs émises par le phénomène de condensation sur une paroi froide.

- Par rapport à la microscopie électronique à balayage, la microscopie électronique n'apporte pas de renseignement sur le relief des particules. Mais il faut signaler la complémentarité de ces moyens d'études dont les techniques poussées apportent une importante contribution à l'étude des particules.

Il nous est apparu intéressant de développer un exemple de calcul :

Soit une fibrille unitaire de chrysotile, de longueur $l = 2 \mu\text{m}$, à quel poids d'amiante correspond-t-elle ?

Sachant que le diamètre moyen d'une fibrille est de 34 nm, calculons la surface S de la section d'une fibrille :

$$S = \frac{\pi d^2}{4} = \frac{\pi \cdot (34 \cdot 10^{-7})^2}{4}$$

$$S = 907,46 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2$$

Puis le volume :

$$V = S \times l$$

$$V = 907,46 \cdot 10^{-14} \times 2 \cdot 10^{-4}$$

$$V = 1814,92 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^3$$

$$V = 1,81492 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$$

La masse volumique du chrysotile est de :

$$2,55 \cdot 10^9 \text{ ng/cm}^3$$

Le poids d'amiante correspondant à la fibrille est de :

$$P = 2,55 \cdot 10^9 \times 1,81492 \cdot 10^{-15}$$

$$P = 4,628 \cdot 10^{-6} \text{ ng}$$

La sensibilité de cette méthode est élevée.

La quantité de particules déposées sur la grille est faible, elles doivent être représentatives de l'ensemble des poussières en suspension dans l'atmosphère à étudier.

EVALUATION DU TEMPS DE TRAVAIL -

Dans le cadre de la comparaison entre la microscopie optique et la microscopie électronique à transmission, à la suite de la discussion, il nous apparaît important de faire une estimation du temps de travail pour chaque méthode de préparation et chacun des moyens d'observation. Cette évaluation est présentée sous forme de tableau.

Dans tous les cas, il n'est pas tenu compte du temps de prélèvement, car il est variable selon l'étude à faire.

Nous envisagerons deux éventualités, selon que le mode de préparation de l'échantillon comporte ou non une minéralisation. Il faut rappeler que plusieurs échantillons peuvent être minéralisés en même temps. Pendant que s'effectue la minéralisation, l'opérateur prépare le matériel nécessaire à la suite du montage.

Protocole d'une recherche d'amiante.

Comparaison en microscopie optique et en microscopie électronique..

Tableau récapitulatif ci-après.

METHODE	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION									
	MICROSCOPIE OPTIQUE					QUALITATIVE				
	directe sur filtre		inclusion formvar		dépôt partie aliquote sur formvar		dissolution du filtre			
opérations	temps		temps		temps		temps		temps	
	sur filtre	variable	sur filtre	variable	sur filtre	variable	sur filtre	variable	sur filtre	variable
Prélèvement										
Minéralisation	0		430°C	4 h	430°C	4 h	430°C	4 h	sur filtre	variable
Ultra-sons	0		passage		+	10 mn	passage			4 h
Homogénéisation										
Montage (carbone, dissolution, formvar, etc.)	direct	10 mn	inclusion	1 h	dépôt de 5ul	50 mn	carbone dissolution séchage	3 h 30		
Examen										
Lecture - comptage - analyse EDAX	100 champs	20 mn	100 particules +	4 h	nombre de carreaux variable mesure des fibrilles	4 h 30	mesure et comptage des fibres & fibrilles	5 h		
Résultats compte rendu tirage photographique		15 mn		3 h 30		3 h 30		3 h 30		
TEMPS TOTAL.....		45 mn		12 h 30		13 h		16 h		

A la suite de ce tableau, les remarques suivantes sont à faire :

- Il existe une disproportion considérable entre les temps correspondant à la microscopie optique et la microscopie électronique, quelle que soit la méthode de préparation choisie.
 - Il est important d'organiser le temps de travail. Lorsqu'un montage d'échantillon est défectueux (film de formvar ou dépôt de carbone de mauvaise qualité, dissolution du filtre insuffisante), on ne peut s'en apercevoir qu'au moment de l'observation, il est nécessaire de prendre le maximum de précaution et de travailler avec beaucoup de minutie pour se placer dans les conditions optimales et se garantir un résultat satisfaisant.
-

B I B L I O G R A P H I E

=====

1. Advisory Comm. on asbestos cancers to director of I.A.R.C., in Biological effects of asbestos.
- I.A.R.C., 1973, p. 341.
2. ALLEN G., NICKLESS G., WIBBERLEY B., PICKARD J. - Heavy metal particle characterization.
- Nature, 1974, 252, 571-572.
3. ALLISON A.C. - The effects of asbestos particles on macrophages, mesothelial cells and fibroblasts.
- in : Biological effects of asbestos, I.A.R.C. Lyon, 1973.
4. ANJILVEL L., THURLBECK W.M. - The incidence of asbestos bodies in the lungs at random necropsies in Montreal.
- Can. med. Ass. J., 1966, 95, 1179.
5. ANONYME - Particle counting technology.
- Contamination control, 1969, 8, 11-25.
6. ARMSTRONG J.T. - Quantitative chemical analysis of individual microparticles using the electronmicroprobe. Theoretical.
- Analyst. Chem., 1975, 47, 13, 2178-2193.
7. ASBESTOSIS RESEARCH COUNCIL - The measurement of airborne asbestos dust by the Membrane Filter Method. Technical Note I.
- The Asbestosis Research Council, P.O. Box 40, Rochdale, Lancashire, G.B.
8. ASHCROFT T., HEPPLESTON A.G. - The optical and electron microscopic determination of pulmonary asbestos fibre and its relation to the human pathological reaction.
- J. clin. Path., 1973, 26, 224-234.
9. BADER M.E., BADER R.A., SELIKOFF I.J. - Pulmonary function in asbestosis of the lung ; an alveolar capillary block syndrome.
- Amer. J. Med., 1961, 30, 235.

10. BAGIONI R.P. - Separation of chrysotile asbestos from minerals that interfere with its infrared analysis.
- Env. Sci. Techn., 1975, 9, 262.
11. BEAMAN D.R. - Quantitative determination of asbestos fibre concentrations.
- Analyt. Chem., 1976, 48, 101-110.
12. BECK E.G., HOLT P.F., NASRALLAH E.T. - Effects of chrysotile on macrophage cultures.
- Brit. J. industr. Med., 1971, 28, 179
13. BECK E.G., BRUCH J. - Effets des poussières fibreuses sur les macrophages alvéolaires et sur d'autres cellules cultivées "in vitro". Etude biochimique et morphologique.
- Rev. franç. Mal. Resp., 1974, 2, suppl. 1, 72-76.
14. BEER M. - Electron Microscopy.
- Analyt. Chem., 1974, 46, 428 R - 430 R.
15. BENESOVA L., DOUBEK M., MOHELSKA H. - A note on the preparation of particulate material for an electron microscopy study.
- Folia biol., 1975, 21, 414-416.
16. BERRY J.P., PARIENTE R., WATCHI J.M. - Analyse au micro-analyseur à sonde électronique "du pigment noir pulmonaire".
- Rev. Et. clin. Biol., 1969, 14, 915-918.
17. BERRY J.P., GALLE P., ANDRE-BOUGARAN J., PARIENTE R. - Etude des dépôts minéraux intrapulmonaires par microscopie électronique, micro-analyse à sonde électronique et microdiffraction d'électrons.
- Le Poumon et le Coeur, 1973, 24, 5, 631-633.
18. BERRY J.P., GALLE P., STUPFÈL M. - Techniques d'études de la pollution automobile : Analyse des dépôts intrapulmonaires chez des rats exposés au gaz d'échappement de moteur automobile.
- Nouv. Presse Med., 1973, 2, 1856-1858.
19. BERRY J.P., GALLE P., PARIENTE R. - Analyse des dépôts minéraux intra-pulmonaires des macrophages alvéolaires : Etude en microscopie électronique et micro-analyse et en micro-diffraction d'électrons.
- Les Colloques de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale : Réactions broncho-pulmonaires aux polluants atmosphériques, INSERM, 18-19 janvier 1974, 29, 129-132.

20. BERRY J.P., HENOC P., GALLE P., PARIENTE R. - Pulmonary mineral dust.
- Amer. J. Path., 1976, 83, 3, 427-456.
21. BIGG E.K., ONO A., WILLIAMS J.A. - Chemical tests for individual submicron aerosol particles.
- Atmospheric Environment, 1974, 8, 1-13.
22. BIGNON J., GONI J., REMOND G. - Microscopie électronique à balayage et micro-analyseur à sonde électronique. Application à l'étude de "corps ferrugineux" du poumon humain.
- La Presse Médicale, 1970, 78, 19, 880-884.
23. BIGNON J., BIENTZ M., SEBASTIEN P., BONNAUD G. - Amiante et environnement : risque possible de cancer pour la population générale ?
- La Pollution atmosphérique, 1976, 26, 33, 2353-2356.
24. BJURE I., SÖDERHOLM B., WIDIMSKY J. - Cardiopulmonary function studies in workers dealing with asbestos and glasswool.
- Thorax, 1964, 19, 22.
25. BOGEN J. - Trace elements in precipitation and cloud water in the area of Heidelberg measured by instrumental neutron activation analysis.
- Atmospheric Environment, 1974, 8, 835-844.
26. BOILLAT M.A., LOB M. - Risque d'asbestose chez les travailleurs occupés à remplacer les garnitures de freins.
- Schweiz. med. Wschr., 1973, 103, 1354-1359.
27. BOITEAU H.L., ROBIN M., GELOT S. - Les hydrocarbures polycycliques dans divers matériaux à base d'amiante.
- Arch. Mal.prof., 1972, 33, 6, 261-270.
28. BOURDEAU M., NASLAIN R. - Principes et exemples d'application du micro-analyseur par sonde électronique.
- Ann. Fals. Exp. Chim., 1974, 67, (717-718), 297-339.
29. BOURDON F. - Les différents polluants atmosphériques. Exposé introductif.
- Les Colloques de l'Institut National de la Santé Publique et de la Recherche Médicale : Réactions bronchopulmonaires aux polluants atmosphériques, 1974, I.N.S.E.R.M., 18-19 janvier 1974, 29.

30. BOURELLY T. - Etude de la pollution de l'environnement au bas et au sommet d'un immeuble tour en vue du choix du niveau des bouches d'entrée d'air.
- II^e Symposium sur la recherche en matière de pollution atmosphérique, les Arcs, 1976, Table ronde N° 9, Diffusion et modélisation.
31. BRADLEY D.E. - An evaporated carbon replica technique for use with the electron microscope.
- Brit. J. Appl. Phys., 1954, 5, 65.
32. BRIT. OCC. HYG. SOCIETY - Hygiene standards for chrysotile asbestos dust.
- Ann. occup. Hyg., 1968, 11.
33. BRIT. OCC. HYG. SOCIETY - Hygiene standards for airborne amosite asbestos dust.
- Ann. occup. Hyg., 1973, 16, 1.
34. BROUET G., BIGNON J., BONNAUD G., GONI J. - Incidence sur la santé de la pollution atmosphérique par l'asbeste ou autres particules fibreuses.
- Rev. Tuberc. Pneumol., 1971, 35, 5, 451-478.
35. BROWN A.L., TAYLOR W.F., CARTER R.E. - The reliability of measures of amphibole fiber concentration in water.
- Environm. Res., 1976, 12, 150-160.
36. BRUCH J. - Comportement des macrophages alvéolaires et des autres cellules alvéolaires après inhalation de poussières d'amiante.
- Rev. franç. Mal. resp., 1974, 2, suppl. 1, 143-147.
37. BUTOR J.F. - Application des techniques de la microscopie électronique à l'étude de l'aérosol atmosphérique.
- Rapport C.E.A.R. 4709 Commissariat à l'Energie Atomique, 1976.
38. BYERS R.L., DAVIS J.W., MATSON W.L., Mc KINSTRY H.A. - Particle size and shape characterization by scanning electron microscope.
- A.I. Ch. E. Symp. Ser. U.S.A., 1974, 70, (137), 322-326.
39. BYROM J.C., HODGSON A.A., HOLMES S. - A dust survey carried out in buildings incorporating asbestos-based materials in their construction.
- Ann. occup. Hyg., 1969, 12, 142.

40. CARAMELLA C. et coll. - L'uso della microscopia a scansione nella determinazione dei fattori di forma delle particelle.
- Farmaco Ed. Prat., 1975, 30, 6, 282-290.
41. CASTAING R. - Microanalyse par émission X.
- Conférence, Ass. anciens élèves de l'I.N.S.A., Lyon, sept. 1963.
42. CATILINA P., CHAMPEIX J. - Corps asbestosiques pulmonaires.
- C.R. Soc. Biol., 1971, 165, 9-10, 1899-1902.
43. CHAMBON R., CHAMBON P. - Etude de micro-polluants d'origine industrielle : II. L'Amiante.
- Lyon pharmaceutique, 1973, 24, 5, 627-638.
44. CHAMBON P., MINAUD-VANPEL B., CHAMBON R. - Analyse de suies atmosphériques lyonnaises.
- Centre Belge d'Etude et de Documentation des Eaux, 1974, 365, 225-229.
45. CHAMBRE SYNDICALE DE L'AMIANTE - SYNDICAT DE L'AMIANTE-CIMENT. - Amiante : la vérité, 1977.
- éd. par : Communications Economiques et Sociales.
46. CHAMPNESS P.E., CLIFF G., LORIMER G.W. - The identification of asbestos.
- J. of Microscopy, 1976, 108, 3, 231-249.
47. CHISHOLM J.E. - Planar defects in fibrous amphiboles.
- J. mat. Sci., 1973, 8, 475.
48. CHRETIEN J., METIVIER H., NOLIBE D., LAFUMA J., MASSE R. - Méthodes d'étude des passages particuliers de l'alvéole à l'interstitium pulmonaire et devenir des particules.
- Les Colloques de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale : Réactions broncho-pulmonaires aux polluants atmosphériques.
I.N.S.E.R.M., 18-19 janvier 1974, 29, 133-162.
49. CLARK R.L., RUND C.O. - Transmission electron microscopy standards for asbestos.
- Micron, 1974, 5, 83.
50. COCKS G.W. - Chemical Microscopy.
- Analyt. Chem., 1974, 46, 420 R - 428 R.

51. COLE M., BOND C.P. - Recent advances in automatic image analysis using a television system.
- J. Microscopy, 1972, 96, 89-96.
52. COMMINS B.T., GIBBS G.W. - Contaminating organic material in asbestos.
- Brit. J. Cancer, 1969, 23, 358.
53. COOK P.M., GLASS G.E., TUCKER J.H. - Asbestiform amphibole minerals detection and measurement of high concentrations in municipal water supplies.
- Science, 1974, 185, 853-855.
54. COOKE W.E. - Asbestos dust and curious bodies found in pulmonary asbestosis.
- Brit. Med. J., 1929, 2, 578.
55. CORRIN B. - The terminal bronchiole ; a relatively neglected region.
- Colloques de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale : Réactions broncho-pulmonaires aux polluants atmosphériques.
I.N.S.E.R.M., 18-19 janvier 1974, 29, 37-40.
56. CRONE Mc et coll. - The particle Atlas.
- ed. two, Ann Arbor Science publishers, Ann Arbor, Michigan.
57. CROSS A.A. - Effect of changed working techniques on asbestos dust levels in the working environment.
- Environmental pollution and carcinogenic risks.
I.N.S.E.R.M. Symposia Series, 1976, 52, 121-126.
58. CUNNINGHAM H.M., PONTEFRACT R. - Asbestos fibres in beverages, drinking water.
- Nature, 1971, 232, 332.
59. CUNNINGHAM H.M., PONTEFRACT R.D. - Asbestos fibers in beverages, drinking water and tissues : their passage through the intestinal wall and movement through the body.
- J. Ass. Offic. Analyt. Chem., 1973, 56, 976-981.
60. CURBY W.A. - Applications for the multichannel particle size analyzer.
- Bull. Parenteral Drug Ass., 1969, 5, 208-214.

61. DAVIES C.N. - Particles in the atmosphere - natural and man-made.
- Atmospheric Environm., 1974, 8, 1069-1079.
62. DAVIS J.M.G. - Electron microscope studies of asbestosis in man and animals.
- Ann. New York Acad. Sci., 1965, 132, 98-111.
63. DAVIS J.M.G., GROSS P. - Are ferruginous bodies an indication of atmospheric pollution by asbestos ?
- Biological effects of asbestos, I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 238.
64. DAVIS J.M.G. - An electron-microscope study on the effects of asbestos dust on the lung.
- Brit. J. exp. Path., 1963, 44, 454.
65. DAVIS J.M.G. - The effects of chrysotile asbestos dust on lung macrophages maintained in organ culture.
- Brit. J. exp. Path., 1967, 48, 379.
66. DAVIS J.M.G. Etudes en microscopie électronique sur les effets de la poussière d'amiante sur les macrophages alvéolaires.
- Rev. franç. Mal. resp., 1974, 2, suppl. 1, 66-71.
67. DELLY J.G., Mc GRONE W.C. - Setting up a microscopy laboratory for identification of particles.
- Contamination Control, 1967, 6, 10-15.
68. DELMAS R. - Commentaire. Protection de la Santé : Modalités spéciales d'application à la silicose, à l'asbestose et à la sidérose professionnelle du livre IV du Code de la Sécurité Sociale.
- Circulaire N° 47 S.S. du 14 janvier 1977 (Travail).
- Cahiers des Comités de Prévention du Bâtiment et des Travaux Publics, 1977, N° 3 (mai-juin), p. 135.
69. DI CRADO C.J. - Measurement of particulate matter in the air.
- Bull. Parenteral Drug Ass., 1964, 18, 19-28.
70. DIXON J.R. - The role of trace metals in chemical carcinogenesis : asbestos cancers.
- Cancer Res., 1970, 30, 1068-1074.
71. DOUSTE-BLAZY L., PREVOST M.C. - Surfactant pulmonaire et pollution.
- Les Colloques de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale : Réactions broncho-pulmonaires aux polluants atmosphériques.
I.N.S.E.R.M., 18-19 janvier 1974, 29, 41-50.
72. DUMA R.J. - Particulate matter of particular interest.
- Ann. Intern. Med., 1973, 78, 146-147.

73. DUVERGE P. - Météorologie et environnement. Communication.
- Communication faite le 21 février 1973 devant la
Société de Statistique de Paris.
74. EDAX. - Energy dispersive analysis of X rays and the
electron microscope.
- EDAX international, Prairie View, Illinois, 1975.
75. EDWARDS G.H., LYNCH J.R. - The method used by the U.S.
Public Health service for enumeration of asbestos
dust on membrane filters.
- Ann. Occup. Hyg., 1968, 11, 1-6.
76. EHRENREICH T., MACKLER A.D., LANGER A.N., SELIKOFF I.J. -
Les fibres d'amiante dans les poumons humains : leur
signification médico-légale dans les maladies de
l'environnement.
- Arch. Mal. Prof., 1973, 34, 4-5, 189-204.
77. ELMES P.C., SIMPSON M.J.C. - Insulation workers in
Belfast.
- Brit. J. industr. Med., 1971, 28, 226.
78. ELMES P.C. - The national history of diffuse mesothelioma.
- Biological effects of asbestos. I.A.R.C., 1973,
p. 263.
79. ENTERLINE P., de COUPLE P., HENDERSON V. - Mortality in
relation to occupational exposure in the asbestos
industry.
- J. occup. Med., 1972, 14, 897.
80. ENTERLINE P., de COUPLE P., HENDERSON V. - Respiratory
cancer in relation to occupational exposures among
retired asbestos workers.
- Brit. J. industr. Med., 1973, 30, 162.
81. ENTERLINE P., HENDERSON V. - Type of asbestos and respi-
ratory cancer in the asbestos industry.
- Arch. environm. Hlth., 1973, 27, 312.
82. EVERHART J.E., HAYES T.L. - The scanning electron micros-
cope.
- Scientific American, 1972, 226, 54-69.
83. FAUDOT D. - Comptage et étude des dimensions des cellules
ou particules présentées à un système optique.
- Spectra 2000, nov. 1976, N° 30.

84. FILS F. - Etude critique de l'analyse granulométrique par microscopie.
- Prod. et Probl. Pharm., 1971, 26, 599-621.
85. FONTANGES R., CALOP J., ABRIGEON E., ISOARD P., CHATOT G. - Etude des corrélations entre le lieu, la hauteur du prélèvement, les conditions météorologiques et les principaux polluants minéraux atmosphériques.
- Bull. Méd. Lég. et Toxicol., 1974, 17, 5, 338-352.
86. FRANK E.R., SPURNY K.R., SHEESLEY D.C., LODGE J.P. - The use of Nuclepore filters in light and electron microscopy of aerosols.
- J. Microsc., 1970, 9, 735-740.
87. FRASER D.A. - Absolute method of sampling and measurement of solid airborne particulates : combined use of the molecular filter membrane and electron microscopy.
- Arch. Ind. Hyg. occup. Med., 1953, 8, 412-419.
88. FREOUR P., PIERRON J.R. - L'asbeste dans la pollution atmosphérique et son rôle en pathologie humaine.
- Bordeaux médical, 1975, 8, 13, 1531-1546.
89. GABRIEL J.M., BOUIGE D. - Prélèvement et numération des fibres d'amiante.
- Cahiers de notes documentaires "Hygiène et Sécurité du Travail".
I.N.R.S., Note N° 957-79-75.
90. GADSDEN I.A., PARKER J., SMITH W.L. - Determination of chrysotile in airborne asbestos by infrared spectro-metric techniques.
- Atmosph. Environ., 1970, 4, 667.
91. GAZE R. - The physical and molecular structure of asbestos.
- Ann. New York Acad. Sci., 1965, 132, 23.
92. GEHRKE R.J., DAVIES R.C. - Spectrum fitting technique for Energy Dispersive X-Ray Analysis of oxides and silicates with electron microbeam excitation.
- Analyt. Chem., 1975, 47, 9, 1537-1541.
93. GILSON J.C. - Asbestos cancer, past and future hazards.
- Proc. roy. Soc. Med., 1973, 66, 395.
94. GILSON J.C. - Asbestos cancers as an example of the problem of comparative risks.
- Environmental pollution and carcinogenic risks.
I.N.S.E.R.M. Symposia Series, 1976, 52, 107-116.

95. GONGORA G., ROY M., GONGORA R., MAGDELENAT H., JAMMET H., DRUTEL F., CASTILLON du PERRON M., PARROT R., BOSCUS M. - Méthodes d'évaluation chez l'homme de la répartition initiale de particules radioactives administrées par voie respiratoire.
- Les Colloques de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale : Réactions broncho-pulmonaires aux polluants atmosphériques.
I.N.S.E.R.M., 18-19 janvier 1974, 29, 89-100.
96. GONI J., REMOND G., JAURAND M.C., BIGNON J., BONNAUD G., BROUET G. - Possibilités actuelles d'identification des corps ferrugineux du poumon humain par la microsonde électronique et le microscope électronique à balayage.
- Rev. Tuberc. Pneumol., (Paris), 1972, 36, 1223-1236.
97. GOODHEAD K., MARTINDALE R.W. - The determination of amosite and chrysotile in airborne dusts by an X-ray diffraction method.
- Analyst, 1969, 94, 985-988.
98. GRIVET P. et coll. - Optique électronique, Tome II.
- Bordas, 1958.
99. GROSS P. - To day's pressing question - how safe in urbain ambient air ?
- Letters to the editor.
Arch. Path., 1966, 82, 195-196.
100. GROSS P. - Pulmonary ferruginous bodies : development in response to filamentous dusts and a method of isolation and concentration.
- Arch. Path., 1968, 85, 539-546.
101. GROSS P. - The biologic categorization of inhaled fiber glass dust.
- Arch. Environm. Health, 1976, 27, 101-107.
102. GROVES M.J., YALABIK H.S. - Size analysis of sub-micron particles by centrifugal photosedimentometer.
- J. Pharm. Pharmacol., 1974, 26, suppl., 77 P - 78 P.
103. GUICHARD J.C., de BERNARD A. - Un appareil de mesure granulométrique : le compteur automatique Coulter.
- Chim. analyt., 1965, 47, 3, 145-151.
104. HALEY T.J. - Asbestosis : a reassessment of the overall problem.
- J. Pharm. Sci., 1975, 64, 9, 1435-1449.

105. HANNAH R.W., DWYER J.L. - Infrared analysis of suspended particulates with Millipore filters and attenuated total reflection.
- *Analyt. Chem.*, 1964, 36, 2341-2344.
106. HARRINGTON J.S. - Occurrence of oils containing 3.4-benzopyrene and related substances in asbestos.
- *Nature*, 1962, 193, 43.
107. HARRIES P.G. - Asbestos hazards in naval shipyards.
- *Ann. occup. Hyg.*, 1968, 11, 135.
108. HARRISON E.G., KOVES G., ANDERSEN Ch.A. - X-ray diffraction and spectrographic analysis in pneumoconiosis.
- *Arch. Environ. Health*, 1967, 14, 412-423.
109. HENDRIKS A.H.C. - Quantitative X-ray microanalysis in the transmission electron microscope.
- *Bulletin analytical equipment*, Philips, Eindhoven, Netherlands, mai 1975.
110. HENDRIKS A.H.C., WALINGA J. - The analysis of aerosols using the TEAM (Transmission Electron Analytical Microscope).
- *Bulletin analytical equipment*, Philips, déc. 1973.
111. HENDRY N.W. - The geology, occurrences and major uses of asbestos.
- *Ann. New York Acad. Sci.*, 1965, 132, 12.
112. HEXT P.M., RICHARDS R.J. - Biochemical effects of asbestiform minerals on lung fibroblast cultures.
- *Brit. J. exp. Path.*, 1976, 57, 281.
113. HEXT P.M., HUNT J., DODGSON K.S., RICHARDS R.J. - The effect of long-term exposure of lung fibroblast strains to chrysotile asbestos.
- *Brit. J. exp. Path.*, 1977, 58, 160-167.
114. HOLT P.F., YOUNG D.K. - A dust feed mechanism suitable for fibrous dust.
- *Ann. occup. Hyg.*, 1960, 2, 249-256.
115. HOLT P.F., YOUNG D.K. - Asbestos fibres in the air of the towns.
- *Atmosph. Environm.*, 1973, 7, 481-483.

116. HOPKINS G.H., YOUNG R.W. - Correlation of microscopic with instrumental particle counts.
- Bull. Parent. Drug Ass., 1974, 28, 1, 15-25.
117. HUDSON H.E. - A method of measuring matter suspended in liquids.
- Pharm. J., 1961, 186, 201-203.
118. JEANSON C. - Le sol vu par la microsonde de Castaing.
- Science, Progrès, Découverte, 1972, 3450, 20-21.
119. JONES J.S.P., SHEERS G. - Pleural plaques.
- Biological effects of asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 243.
120. JONES J.S.P., POOLEY F.D., SMITH P.G. - Factory populations exposed to crocidolite asbestos - a continuing survey.
- Environmental Pollution and Carcinogenic Risks.
I.N.S.E.R.M. Symposia Series, 1976, 52, 117-120.
121. JOURNAL OFFICIEL DE LA REPUBLIQUE FRANCAISE, 1er juillet 1977, Equipement. - Interdiction du flochage de revêtements à base d'amiante dans les locaux d'habitation.
122. JULIAN Y., Mc CRONE W.C. - Identification of asbestos fibres by microscopical dispersion staining.
- Microscope, 1970, 18, 1.
123. KALMUS E.H. - Preparation of aerosols for electron microscopy.
- J. appl. Physics, 1954, 24, 87-89.
124. KAY G. - Ontario intensifies search for asbestos in drinking water.
- Water and Pollution Control, 1973, 33-35.
125. KEENAN R.G., LYNCH J.R. - Techniques for detection, identification and analysis of fibres.
- Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 1970, 31, 587.
126. LAMY P. et coll. - Laminar flow : a method for contamination control.
- J. Mond. Pharm. (F.I.P.), 1971, 14, 1-2, 22-46.
127. LANGER A.M., SELIKOFF I.J. - Chrysotile asbestos in the lungs of persons in New York city.
- Arch. Environm. Health, 1971, 22, 348-361.

128. LANGER A.M., RUBIN I.B., SELIKOFF I.J. - Chemical characterization of asbestos body cores by electron microprobe analysis.
- J. Histochem. Cytochem., 1972, 20, 9, 723-734.
129. LARDEUX P. - Poussières d'amiante : Limites de concentration dans l'air des atmosphères de travail.
- Cahiers de notes documentaires "Hygiène et Sécurité du Travail".
I.N.R.S., Note N° 969-80-75.
130. LARDEUX P. - Dégagement de fibres d'amiante provenant des vêtements de protection contre la chaleur.
- Cahiers de notes documentaires "Hygiène et Sécurité du Travail".
I.N.R.S., Note N° 1035-85-76.
131. LAWRENCE J., ZIMMERMANN H.W. - Potable water treatment for some asbestiform minerals : optimization and turbidity data.
- Water Research, 1976, 10, 195-198.
132. LE BOUFFANT L., MARTIN J.C., DARIF S., NORMAND C., TICHOUX C. - Isolement des particules fibreuses d'origine pulmonaire et leur identification par diffraction des rayons X et des électrons.
- Rev. Tuberc. Pneumol. (Paris), 1972, 36, 1237-1248.
133. LE BOUFFANT L., HENIN J.P., MARTIN J.C., DANIEL H. - Etude expérimentale de l'épuration pulmonaire. Action de l'empoussiérage sur la capacité d'épuration. Application à l'homme.
- Lille méd., 1972, 17, 8, 1091.
134. LEE D.H. - Biological effects of ingested asbestos, report and commentary.
- Environm. HLth. Perspectives, 1974, 9, 113.
135. LESOBRE R., HADENGUE A., AVRIL J., LEGRAND M. - Les calcifications pleurales au cours de l'asbestose.
- Arch. Mal. Prof., 1967, 28, 749-766.
136. LESOBRE R., HADENGUE A., LEGRAND M. - Les manifestations pleurales de l'asbestose.
- Nouv. Presse méd., 1973, 2, 1491-1494.
137. LEWINSOHN H.C. - Health hazards of asbestos : a review of recent trends.
- J. Soc. occup. Med., 1974, 24, 2.

138. LIMASSET J.C. - Pouvoir cancérigène des amiantes et des matériaux fibreux.
 - Cahiers de notes documentaires "Hygiène et Sécurité du Travail".
 I.N.R.S., Note N° 1036-85-76.
139. LUMLEY K.P.S., HARRIES P.G., O'KELLY F.J. - Building insulated with sprayed asbestos : a potential hazard.
 - Ann. occup. Hyg., 1971, 14, 255-257.
140. Mc DONALD J.C. - Cancer in chrysotile mines and mills.
 - in : Biological effects of asbestos.
 I.A.R.C., 1973, p. 189.
141. Mc FARREN E.F., MILLETTE J.R., LISHKA R.J. - Asbestos analysis by electron microscopy.
 - Proceedings AWWA Water Quality Conference, XIV-I, Dallas, Texas, dec. 2-3, 1974.
142. MAGNAN C. - Traité de microscopie électronique.
 - Hermann, Paris, 1961.
143. MANALAN D.A. - Asbestos removal by membrane filters.
 - Bull. Parent. Drug Ass., 1974, 28, 5, 247-251.
144. MANALAN D.A., RETI R. - Detection and removal of asbestos fibers from liquids.
 - Rapport de la Société Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts.
145. MAROUDAS N.G., O'NEILL C.H., STANTON M.F. - Fibroblast anchorage in carcinogenesis by fibres.
 - Lancet, 1973, 14, 807-809.
146. MASER M., RICE R.V., KLUG H.P. - Chrysotile morphology.
 - Amer. Minerals, 1960, 45, 680-688.
147. MASSE R., DUCOUSSO R., NOLIBE D., LAFUMA J., CHRETIEN J. - Passage transbronchique des particules métalliques.
 - Rev. franç. Mal. resp., 1974, 2, suppl. 1, 123-127.
148. MEURMAN L. - Pleural fibrocalcified plaques and asbestos exposure.
 - Environm. Res., 1968, 2, 30.
149. MEURMAN L.O., KIVILUTO N., HAKAMA H. - Mortality and morbidity among the working population of anthophyllite asbestos miners in Finland.
 - Brit. J. industr. Med., 1974, 31, 105-112.

150. MILLER K., HARINGTON J.S. - Some biochemical effects of asbestos on macrophages.
- Brit. J. exp. Path., 1972, 53, 397.
151. MILLER K., KAGAN E. - The "in vivo" effects of asbestos on macrophage membrane structure and population characteristics of macrophages : a scanning electron microscope study.
- J. of reticuloendothelial Soc., 1976, 20, 2, 159-171.
152. MILLETTE J.R., Mc FARREN E.F. - Eds of waterborne asbestos fibres in T.E.M., S.E.M. and S.T.E.M.
- Scanning electron microscopy, 1976 (Part. III).
Proceedings of the workshop on Techniques for Particulate Matter Studies in S.E.M. I.I.T. Research Institute, Chicago, Illinois, 60616, U.S.A.
153. MILLIPORE - Analyse de particules aérosol à l'aide du système π MC. Rapport d'application AR 141.
- Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts.
154. MILLIPORE - Détection et analyses des pollutions par particules.
- Documentation ADM 30, Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts.
155. MILLIPORE - π MC Particle Measurement computer system.
- Bulletin MB 402, Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts.
156. MILLIPORE - Microchemical and instrumental analysis.
- Documentation ADM 70, Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts, U.S.A., 1964.
157. MILLIPORE - Analysis of solids in water.
- Documentation AP 306, Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts, U.S.A.
158. MILLIPORE - Introductory analytical techniques for airborne particulate matter.
- Documentation AP 308, Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts, U.S.A.
159. MILLIPORE - Contrôle de l'asbeste véhiculé par l'air avec le filtre membrane Millipore.
- Documentation AP 502, Millipore Corporation, Bedford, Massachusetts, U.S.A.

160. MILNE J. - Are glass fibres carcinogenic to man ?
A critical appraisal.
- Brit. J. Ind. Med., 1976, 33, 47-48.
161. MONITEUR DU BATIMENT ET DES TRAVAUX PUBLICS, 1977, 15. -
Dernières informations : flocage de l'amiante interdit désormais dans les locaux d'habitation.
- Supplément au N° 27 du 11.07.77, p. 1, Projection d'amiante.
Supplément au N° 29 du 25.07.77, p. 1 (suite).
162. MONITEUR DU BATIMENT ET DES TRAVAUX PUBLICS, 1977, 15,
29, 59-60. - L'activité des entreprises d'isolation.
- Travaux de l'assemblée générale du Syndicat national de l'isolation.
163. MORRIS S.C., SHAPIRO M.A., WALLER J.H. - Adult mortality
in two communities with widely different air pollution levels.
- Arch. Environm. Health, 1976, 27, 248-254.
164. MUIR D.C.F. - Distribution intra-pulmonaire des gaz et
des particules inhalés.
- Les Colloques de l'Institut National de la Santé et
de la Recherche Médicale.
Réactions broncho-pulmonaires aux polluants atmosphériques.
I.N.S.E.R.M., 18-19 janv. 1974, 29, 9-18.
165. MURR L.E., KLOSKA K. - The detection and analysis of
particulates in municipal water supplies by transmission electron microscopy.
- Water Research, 1976, 10, 469-477.
166. NAGY B., BATES T.F. - Stability of chrysotile asbestos.
- Amer. Minerals, 1952, 37, 1055-1058.
167. NASH T.H. - Lichens as indicator of air pollution.
- Die Naturwissenschaften, 1976, 63, 364-367.
168. NEWHOUSE M.L., BERRY G., WAGNER J.C., TUROK M.E. -
A study of the mortality of female asbestos workers.
- Brit. J. Ind. Med., 1972, 29, 134.
169. NICOL T., BILBEY D.L.J. - Elimination of macrophage cells
of the reticuloendothelial system by way of the bronchial tree.
- Nature, 1958, 182, 192.

170. NICHOLSON W.J., PUNDSACK F.L. - Asbestos in the environment.
- in : Biological effects of asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, 126-130.
171. OLDHAM P.D. - Asbestos in lung tissue.
- in : Biological effects of asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 231.
172. O.M.S. - Risques pour la santé du fait de l'environnement.
- O.M.S., Genève, 1972.
173. PARAZZI E., PERNIS B., SECCHI G.C., VIGLIANI E.C. -
Study on in vitro cytotoxicity of asbestos dusts.
- Med. Lavoro, 1968, 59, 561.
174. PARIENTE R., BERRY J.P., CAYROL E., BROUET G. - Etude de
l'empoussiérage pulmonaire au microscope électronique
et au micro-analyseur à sonde électronique.
- Press. méd., 1970, 78, 1627-1628.
175. PARIENTE R., BERRY J.P., GALLE P., CAYROL E., BROUET G. -
A study of pulmonary dust deposits using the electron
microscope in conjunction with the electron sound
analyser.
- Thorax, 1972, 27, 80.
176. PARIENTE R., BERRY J.P., GALLE P., ANDRE J. - Etude des
dépôts intra-pulmonaires par microscopie électronique.
Micro-analyse à sonde électronique et micro-diffraction
d'électrons.
- Rev. franç. Mal. resp., 1974, 2, suppl. 1, 165-170.
177. PONSOT J.F. - Etude de la contamination particulière des
médicaments par microscopie électronique analytique.
- Thèse, Lyon, 1977.
178. PONSOT J.F., ARTHAUD-RICHTER Y., GRIMAUD J.A. - Micros-
copie électronique par transmission et micro-analyse
des rayons X par dispersion d'énergie.
- Rev. Institut Pasteur Lyon, 1975, 8, (2), 155-172.
179. PONTEFRACCT R.D., CUNNINGHAM H.M. - Penetration of asbestos
through the digestive tract of rats.
- Nature, 1973, 243, 352-353.

180. POOLEY F.D. - Electron microscopy characteristics of inhaled chrysotile asbestos fibre.
- Brit. J. Ind. Med., 1972, 29, 146-153.
181. POOLEY F.D. - Asbestos bodies, their formation, composition and character.
- Environm. Res., 1972, 5, 363-379.
182. POOLEY F.D. - Asbestos fibre in the lung and mesothelioma a re-examination of the Malmö material.
- Acta path. microbiol. scand., Section A, 1973, 81, 390-400.
183. POOLEY F.D. - Mesothelioma in relation to exposure.
- in : Biological effects to asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 222.
184. PREGERMAIN S., HENOC P., NORMAND-REUET C. - Etude par micro-diffraction électronique des particules minérales d'un poumon de mineur de charbon.
- C.R. Acad. Sci. (Paris), 1965, 261, 2019-2022.
185. QUICK R.G. - Microscopic method for measurement of particulate contamination.
- Contamination Control, 1970, 9, (18-19), 22-28.
186. REBAGAY T., SCHROEDER H.G., IM S., DE LUCA P.P. - Particulate matter Monitoring I. Evaluation of some membrane filters and microscopic techniques.
- Bull. Parent. Drug Ass., 1977, 31, 2, 57-69.
187. REÏS T. - La microscopie électronique et ses applications.
- Presse Universitaire de France, Paris, 1951.
188. RENDALL R.E.G. - The data sheets on the chemical and physical properties of the UICC standard reference samples.
- in : Pneumoconiosis Proc. Int. Conf., Johannesburg, 1969, Ed. by Shapiro H.A., Oxford University Press, Capetown, 1970, p. 23.
189. RENOUX A., BUTOR J.F. - Methodes d'observation en microscopie électronique, leur application à l'étude des aérosols atmosphériques.
- Pollution atmosphérique, 1973, 58, 101-106.

190. RICHARDS R.J., WUSTEMAN F.S., DODGSON K.S. - The direct effect of dusts on lung fibroblasts grown in vitro.
- Life Sciences, 1971, 10, 1149.
191. RICHARDS R.J., MORRIS T.G. - Collagen and mucopolysaccharide production in growing lung fibroblasts exposed to chrysotile asbestos.
- Life Sciences, 1973, 12, 441.
192. RICHARDS R.J., HEXT P.M., BLUNDELL G., HENDERSON W.J., VOLCANI B.E. - Ultrastructural changes in lung fibroblast cultures exposed to chrysotile asbestos.
- Brit. J. exp. Path., 1974, 55, 275.
193. RICHARDS R.J., WUSTERMAN F.S. - The effects of Silica dust and alveolar macrophages.
- Life Sciences, 1974, 14, 355-364.
194. RICKARDS A.L., BADAMI D.V. - Chrysotile asbestos in urban air.
- Nature, 1971, 234, 93-94.
195. RICKARDS A.L. - Estimation of trace amounts of chrysotile asbestos by X-ray diffraction.
- Analyt. Chem., 1972, 44, 1872.
196. RICKARDS A.L. - Estimation of submicrogram quantities of chrysotile asbestos by electron microscopy.
- Analyt. Chem., 1973, 45, 4, 809-811.
197. ROBERTS G.H. - Asbestos bodies in lungs at necropsy.
- J. Clin. Path., 1967, 20, 570.
198. RODRIGUE L., BROTELLE-PACCO F. - Etude morphologique et texturale de l'asbeste-chrysotile Cassiar AK et de dérivés hydrolysés et organiques de ce phyllosilicate.
- J. Microscopie biol. cell., 1975, 24, 217-230.
199. ROSEN P., SAVINO A., MELAMED M. - Ferruginous (asbestos) bodies and primary carcinoma of the colon.
- Amer. J. Clin. Path., 1974, 61, 135.
200. ROUGEOT L. - Les rayons X.
- Presse Universitaire de France, Paris, 1974.
201. RUBIN E.S. - The influence of annual meteorological variations on regional air pollution modeling : a case study of Allegheny Country, Pennsylvania.
- J. Air Pollut. Control Ass., U.S.A., 1974, 24, 4, 349-356.
in : Bull. C.N.R.S., 35, 10, 6679.

202. RUBIN I.B., MAGGIORE C.J. - Elemental analysis of asbestos fibres by means of electron probe techniques.
- Environm. Health Perspect., 1974, 9, 81.
203. RUSS J.C. - Elemental X-ray analysis of materials.
- C.J. Walsh Ed. Prairie View, Illinois, 1972.
204. RUUD C.O., BARRETT C.S., RUSSEL P.A., CLARK R.L. -
Selected area electron diffraction and energy dispersive X-ray analysis for the identification of asbestos fibres, a comparison.
- Micron, 1976, 7, 115.
205. SEBASTIEN P., BIGNON J., DUFOUR G., BONNAUD G. - Contribution à l'étude de la pollution particulaire de l'air ambiant de la ville de Paris par les microfibrilles d'amiante.
- II^e Symposium sur la recherche en matière de pollution atmosphérique, les Arcs, 1976, Table ronde N° 7.
206. SEBASTIEN P., BIGNON J., FONDIMARE A., BIENTZ M., BONNAUD G. - Métrologie des fibres d'amiante (asbeste) dans le poumon humain. Contribution à l'évaluation du risque asbestosique pour la population générale. Résultats préliminaires.
- II^e Symposium sur la recherche en matière de pollution atmosphérique, les Arcs, 1976, Table ronde N° 3.
207. SEBASTIEN P., BIGNON J., GAUDICHET A., DUFOUR G., BONNAUD G. - Les pollutions atmosphériques urbaines par l'asbeste.
- Rev. franç. Mal. resp., 1976, suppl. 2, 4, 51-62.
208. SEBASTIEN P., JAURAND M.C., BONNAUD G., GONI J., BIGNON J. - Possibilités actuelles du diagnostic de l'asbestose pulmonaire en utilisant diverses micro-méthodes physico-chimiques pour l'identification des particules fibreuses.
- Arch. Mal. prof. Méd. Travail et de Séc. Soc., 1973, 34, 6, 335-344.
209. SELIKOFF I.J., CHURG J., HAMMOND E.C. - Asbestos exposure and neoplasia.
- J.A.M.A., 1964, 188, 22.
210. SELIKOFF I.J., CHURG J., HAMMOND E.C. - Relation between exposure to asbestos and mesothelioma.
- New Engl. J. Med., 1965, 272, 560.

211. SELIKOFF I.J. - Asbestos exposure, smoking and neoplasia.
- J. Amer. Med. Ass., 1968, 204, 106-112.
212. SELIKOFF I.J. - Asbestos air pollution.
- Arch. Environm. Health, 1972, 25, 1-13.
213. SELIKOFF I.J., HAMMOND E.C., SEIDMAN H. - Cancer risk
of insulation workers in the U.S.A.
- in : Biological effects of asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 209.
214. SELME P. - Le Microscope électronique.
- Presse Universitaire de France, Paris, 1963.
215. SERLABO - Documentations : Nucléopore... une membrane
filtrante.
- PC/NU 3-7409.
Spécification et propriétés physiques des membranes
nucléopores.
- PC/NU/G 7406.
216. SILVERMAN L., BILLINGS C.E., FIRST M.W. - Particle size
analysis in industrial hygiene.
- Academic Press New York and London, 1971.
217. SKINNE M.I., TALBOT J.H., RENDALL R.E.G. - Electron
diffraction patterns of U.I.C.C. asbestos samples.
- Environm. Res., 1971, 4, 141-145.
218. SPEIL S., LEINEWEBER J.P. - Asbestos minerals in modern
technology.
- Environm. Res., 1969, 2, 166-208.
219. STANTON M.F. - Some etiological considerations of fibre
carcinogenesis.
- in : Biological effects of asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 289.
220. STUMPHIUS J., MEYER P.H. - Asbestos bodies and meso-
thelioma.
- Ann. occup. Hyg., 1968, 11, 283.
221. STUPFEL M., MORDELET-DAMBRINE M. - Penetration of carcino-
gens through respiratory airways.
- Environmental pollution and carcinogenic risks.
I.N.S.E.R.M. Symposia Series, 1976, 52, 61-72.
222. SUZUKI Y., CHURG J., SMITH W. - Phagocytosis of asbestos
fibres by epithelial cells.
- Lab. Invest., 1972, 18, 335.

223. SUZUKI Y., AITA S. - Identification of submicroscopic asbestos fibrils in tissue by analytical electron microscopic.
- JEOL News, 1974, 12, 2, 2-4.
224. THOMSON J.G. - Asbestos and the urban dweller.
- Ann. New York Acad. Sciences, 1965, 132, 196-214.
225. THOMSON J.G., PATH F.C., GRAVES W.M. - Asbestos as an urban air contaminant.
- Arch. Path., 1966, 81, 458-464.
226. TIMBRELL V. - The inhalation of fibrous dusts.
- Ann. New York Acad. Sci., 1965, 132, 255.
227. TIMBRELL V., GILSON J.C., WERSTER I. - UICC standard reference samples of asbestos.
- Int. J. Cancer, 1968, 3, 406-408.
228. TIMBRELL V., HYETT A.W., SKIDMORE J.W. - A simple dispenser for generating dust clouds from standard reference samples of asbestos.
- Ann. occup. Hyg., 1968, 11, 273-281.
229. TIMBRELL V. - Characteristics of the international union against cancer standard reference samples of asbestos.
- in : Pneumoconiosis Proc. Int. Conf., Johannesburg, 1969, H.A. Shapiro, ed., 1970, 26-35.
230. TIMBRELL V., HOLMES S. - Suggestions on criteria for sampling asbestos dust.
- in : Pneumoconiosis Proc. Int. Conf., Johannesburg, 1969, H.A. Shapiro, ed., 1970, 610-612.
231. TIMBRELL V., POOLEY F., WAGNER J.C. - Characteristics of respirable asbestos fibres.
- in : Pneumoconiosis Proc. Int. Conf., Johannesburg, 1969, H.A. Shapiro, ed., 1970, 120-125.
232. TIMBRELL V., GRIFFITHS D.M., POOLEY F.D. - Possible biological importance of fibre diameters of South African amphiboles.
- Nature, 1971, 232, 55-56.
233. TIMBRELL V., RENDALL R.E.G. - Preparation of the UICC standard reference samples of asbestos.
- Powder Technol., 1971/72, 5, 279-287.

234. TIMBRELL V. - Physical factors as etiological mechanisms.
- in : Biological effects of asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 295.
235. VICARIO F. - Microscopie électronique à balayage.
- Revue Athanor, Association des anciens élèves
ingénieurs de l'Institut de Chimie et de Physique
industrielles de Lyon, N° 1, 1975.
236. VOISIN C., AERTS C., HOUDRET J.L., TONNEL A.B. - Méthodologie et objectifs de l'étude des effets des polluants atmosphériques sur la population macrophagique alvéolaire.
- Les Colloques de l'Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale : Réactions broncho-pulmonaires aux polluants atmosphériques.
I.N.S.E.R.M., 18-19 janvier 1974, 29, 101-116.
237. WAGNER J.C. - Asbestosis in experimental animals.
- Brit. J. industr. Med., 1963, 20, 1-12.
238. WAGNER J.C., GIBSON J.C., BERRY M.A., TIMBRELL V. - Epidemiology of asbestos cancers.
- Brit. med. Bull., 1971, 27, 71.
239. WAGNER J.C., BERRY G. - Investigations using animals.
- in : Biological effects of asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 85.
240. WALKER D.R. - What about automatic particle counters.
- Presented to american association for contamination control, 8th annual Meeting, New York, May 1969.
241. WALLER R.E., BROOKS A.G.F., CARTWRIGHT J. - An electron microscope study of particles in town air.
- Int. J. Air Wat. Poll., 1963, 7, 779-786.
242. WEBSTER I. - Malignancy in relation to crocidolite and amosite.
- in : Biological effects of asbestos.
I.A.R.C., Lyon, 1973, p. 195.
243. WEBSTER I. - The ingestion of asbestos fibres.
- Environm. Hlth. Perspectives, 1974, 2, 199-202.
244. WHITBY K.T. - Particle sizing in the milling industry.
- Cereal Science Today, 1961, 6, 49-52.

245. WHITTAKER E.J.W. - The structure of chrysotile V. Diffuse reflections and fibres texture.
- Acta Cryst. A., 1957, 27, 659-664.
246. YAKOWITZ H., JACOBS M.H., HUNNEYBALL P.D. - Analysis of urban particulates by means of combined electron microscopy and X-ray microanalysis.
- Micron, 1972, 3, 498-505.
247. ZEDDA S., ARESINI G., GHEZZI I., SARTORELLI E. - Lung function in relation to radiographic changes in asbestos workers.
- Respiration, 1973, 30, 132-140.
248. ZIELHUIS R.L. et coll. - Public health risks of exposure to asbestos.
- Interim report.
C.E.C. Health Protection Directorate, Doc. N° V/F/3114/75.
-

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, dont les buts étaient l'identification morphologique et l'analyse qualitative des particules, dont en particulier celles à structure fibreuse, les points suivants ont été développés :

- dans le cas des amiantes, il est possible d'en reconnaître les différentes formes par leur aspect et leur structure chimique à l'aide du microscope électronique à transmission, couplé à l'analyse des rayons X émis ;
- une étude comparative des autres matériaux (laine de roche, laine de verre, fibres de céramique) pouvant prêter à confusion avec l'amiante, par suite de leurs usages et de leur aspect morphologique voisin, a été réalisée.

L'estimation pondérale des particules demande, quant à elle, une grande maîtrise de nombreux paramètres. Deux techniques ont été essayées dans le but de quantifier les fibres d'amiante, mais elles ne présentent pas encore toutes les garanties de fiabilité. En effet, à partir d'un échantillon de fibres - non obligatoirement homogène - obtenu par aspiration d'atmosphère polluée, il faut réaliser une préparation homogène, ne représentant qu'une partie aliquote du prélèvement initial.

CONCLUSIONS (suite)

Si la microscopie optique convient pour un dégrossissage de la numération des fibres, par contre, seule la microscopie électronique permet d'aborder le domaine des fibrilles, par suite de son pouvoir résolutif. Le diamètre et la longueur des fibres devenant alors quantifiable, il est alors possible d'en déterminer le volume et, par là même, la masse pondérale ; c'est ce qui a été réalisé dans ce travail pour plusieurs échantillons.

Dans le cadre général d'une étude de particules, les deux apports de la microscopie électronique analytique (morphologie et structure chimique) représentent des données particulièrement intéressantes dans le domaine de la toxicologie des poussières inhalables, car la taille de celles-ci a, au moins, autant d'importance que leur propre constitution.

UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD (LYON I)

UNITÉ D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE
DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

8, AVENUE ROCKEFELLER
69673 LYON CEDEX 2
Tél: 75-81-14 POSTE 291

DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

RESUME DE LA THESE SOUTENUE PAR M.adame.Yvette.ARTHAUD-RICHTER

LE.....

TITRE : CONTRIBUTION A L'ETUDE DES PARTICULES ATMOSPHERIQUES
PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ANALYTIQUE A TRANSMISSION.
APPLICATION A LA RECHERCHE DE L'AMIANTE.

RESUME :

Ce travail de thèse comprend trois parties :

- La première partie est consacrée à une revue des travaux antérieurs sur les particules atmosphériques, les risques encourus par l'homme à leur contact, et leurs moyens d'étude. Provenant des activités humaines ou d'origine naturelle, les particules peuvent avoir des incidences à moyen ou à long terme sur la santé. En fonction de la durée d'exposition, de leur concentration et aussi de leur taille, les poussières peuvent être responsables de maladies professionnelles, comme c'est le cas, en particulier, de la silicose et de l'asbestose.
- La deuxième partie correspond à l'expérimentation proprement dite : méthodologie d'échantillonnage et de préparation des examens en fonction de leur nature et de leur origine.

Conjointement à l'étude morphologique, la microscopie électronique analytique à transmission permet l'identification des différents matériaux fibreux (amiante, laine de roche, laine de verre, fibres de céramique).

- La troisième partie consiste en une discussion de la méthodologie employée pour les prélèvements et du montage. Il apparaît que la difficulté se situe au niveau de la préparation de l'échantillon, ce qui rend délicate la numération des fibrilles, et donc l'exploitation des résultats jugeant du taux de contamination particulière de l'environnement.

T A B L E D E S M A T I E R E S

=====

	<u>Pages</u>
INTRODUCTION.....	1
<u>Première Partie :</u>	
1. TRAVAUX ANTERIEURS ET CONNAISSANCES ACQUISES.	3
1.1. La pollution atmosphérique particulaire.	4
1.1.1. L'émission.....	4
1.1.2. Le transport.....	5
1.1.3. La retombée.....	6
1.2. Les effets des poussières atmosphériques sur l'homme.....	7
1.2.1. La distribution des particules inhalées.....	7
1.2.1.1. Particules se comportant comme des gaz solubles.....	7
1.2.1.2. Particules se comportant comme des gaz insolubles.....	8
1.2.2. Le transfert des particules.....	9
1.2.2.1. Le surfactant pulmonaire	9
1.2.2.2. Les macrophages alvéolaires.....	10
1.2.2.3. Le transfert interstitiel	11
1.2.3. Le devenir des particules.....	13
1.2.3.1. Les sites de dépôt des particules et leur rétention.....	13
1.3. Cas particulier : la pollution de l'environnement par l'amiante.....	15
1.3.1. Etiologie des pollutions par l'amiante.....	15
1.3.2. Les applications de l'amiante....	16
1.3.3. Les différents types de pollution par l'amiante.....	18

Pages

1.3.4. Les conséquences physio- pathologiques de l'inhalation d'amiante.....	20
1.3.5. La rétention et le devenir des fibres d'amiante.....	21
1.3.6. Les corps asbestosiques.....	22
1.3.7. Le pouvoir pathogène de l'amiante.....	23
1.3.7.1. L'effet fibrogène....	23
1.3.7.1.1. La pachypleurite...	24
1.3.7.1.2. Les calcifications pleurales.....	24
1.3.7.1.3. Les pleurésies bénignes.....	24
1.3.7.2. L'effet cancérigène..	25
1.3.7.2.1. Le mésothéliome malin.....	25
1.3.7.2.2. Les mésothéliomes péritonéaux.....	27
1.3.8. Les caractéristiques physiques des diverses fibres.....	27
1.3.9. L'asbestose : maladie profes- sionnelle.....	28
 2. LES METHODES D'ETUDES DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PARTICULAIRE.....	 30
2.1. Le prélèvement.....	31
2.2. L'analyse des particules.....	33
2.2.1. L'étude qualitative.....	33
2.2.1.1. Les méthodes d'identi- fication microscopique : obser- vation et comptage.....	33
2.2.1.1.1. Microscopes optiques	33
2.2.1.1.2. Appareils de comptage automatique : analyseur d'images	35
2.2.1.1.3. Microscopie électro- nique.....	37
2.2.1.1.4. Les méthodes de comp- tage automatique des particules	38
Planche 1.....	40

Pages

2.2.2. Les méthodes d'analyse de la constitution chimique des particules.....	42
2.2.2.1. Les méthodes chimiques d'analyse.....	42
2.2.2.2. Les méthodes physiques d'analyse.....	43
2.2.2.2.1. Les méthodes spectroscopiques d'absorption.....	43
2.2.2.2.2. Les méthodes spectroscopiques d'émission.....	44
2.2.2.2.3. Méthodes spécifiques.	49
<u>Deuxième Partie</u> : EXPERIMENTATION.....	55
1. PRINCIPE, DESCRIPTION ET PRESENTATION DES APPAREILS UTILISES.....	56
1.1. Matériel de prélèvement.....	57
1.1.1. La tête de captage.....	57
1.1.2. La pompe à vide.....	59
1.1.3. Les filtres.....	59
1.2. Le matériel de préparation des échantillons.....	62
1.2.1. La hotte à flux d'air laminaire	62
Planche 2.....	63
1.2.2. L'évaporateur à vide.....	65
1.2.3. Les grilles de microscopie électronique.....	66
Planche 3.....	67
1.3. Le matériel d'observation et d'analyse	68
1.3.1. Le microscope optique à projection.....	68
1.3.2. Le microscope électronique.....	69
Planche 4.....	70
Planche 5.....	72
1.3.2.1. Description du microscope électronique.....	74

	<u>Pages</u>
1.3.3. Le micro-analyseur en énergie des rayons X.....	76
1.3.3.1. Rappel physique du principe d'émission des rayons X.....	76
1.3.3.2. Analyse des rayons X en énergie.....	77
Planche 6.....	79
2. LA METHODE.....	85
2.1. L'échantillonnage.....	86
2.1.1. Les prélèvements atmosphériques	86
2.1.1.1. Les prélèvements atmos- phériques dans un atelier de soudage.....	87
2.1.1.2. Les prélèvements atmosphériques dans des bâti- ments ignifugés par projection de matériau à base d'amiante.	87
2.1.2. Les prélèvements dans un milieu liquide.....	89
2.2. Méthodes de préparation des échan- tillons.....	90
2.2.1. Préparation en vue de l'étude directe du filtre empoussiéré en microscopie optique.....	93
2.2.2. Préparation de l'échantillon en vue de l'étude directe en microscopie électronique par transmission.....	93
2.2.3. Minéralisation.....	96
2.2.4. Préparation de l'échantillon, après minéralisation, destiné à la microscopie optique.....	97
2.2.5. Méthodes de préparation de l'échantillon, après minéra- lisation, destiné à la micros- copie électronique à trans- mission.....	97

	<u>Pages</u>
2.2.5.1. Méthode par inclusion des particules dans un film de formvar.....	98
2.2.5.2. Méthode de préparation par dépôt d'une partie aliquote de suspension de particules...	98
2.2.5.3. Méthode par dissolu- tion du filtre porteur des particules.....	99
2.3. Méthodologie d'analyse.....	102
2.3.1. Méthodologie d'analyse pour la microscopie optique.....	102
2.3.2. Méthodologie d'analyse pour la microscopie électronique à transmission.....	104
2.3.2.1. Etude générale des particules par analyse qualita- tive en microscopie électronique analytique par transmission...	105
2.3.2.2. Etude spécifique de particules par microscopie électronique analytique à trans- mission. Application à la recher- che de fibres d'amiante.....	106
3. APPLICATIONS - RESULTATS DE DIVERSES ANALYSES.....	114
3.1. Témoins de matériaux fibreux.....	115
3.1.1. L'amiante.....	115
3.1.1.1. Le chrysotile.....	116
3.1.1.2. L'amosite.....	118
3.1.1.3. Le crocidolite.....	120
3.1.1.4. L'anthophyllite.....	120
Planche 7.....	123
Planche 8.....	125
Planche 9.....	127
Planche 10.....	129
Planche 11.....	131
Planche 12.....	133

	<u>Pages</u>
3.1.2. Les autres matériaux fibreux..	135
3.1.2.1. La laine de verre....	136
3.1.2.2. La laine de roche en rouleau.....	137
3.1.2.3. La fibre de céramique pour enduit projeté.....	138
3.1.2.4. La laine de roche pour enduit projeté.....	139
Planche 13.....	142
Planche 14.....	144
Planche 15.....	146
Planche 16.....	148
3.2. Applications au contrôle particulière des atmosphères.....	150
3.2.1. 1 ^{er} groupe : étude qualitative directe des particules en microscopie électronique analy- tique à transmission.....	150
3.2.1.1. Origine des échan- tillons.....	150
3.2.1.2. Résultats.....	152
Planche 17.....	155
Planche 18.....	157
Planche 19.....	159
Planche 20.....	161
3.2.2. 2 ^{ème} groupe : recherche quali- tative d'amiante, après minéra- lisation, en microscopie élec- tronique à transmission.....	165
3.2.2.1. Origine des échan- tillons.....	165
3.2.2.2. Résultats.....	165
3.2.2.3. Commentaires.....	166
3.2.3. 3 ^{ème} groupe : étude qualitative et estimation du taux d'amiante par détermination pondérale...	167
3.2.3.1. Etude qualitative et estimation du taux d'amiante. Granulométrie des fibres des séries A et B.....	168

	<u>Pages</u>
3.2.3.1.1. Résultats.....	169
3.2.3.1.2. Commentaires.....	171
Planche 21.....	172
3.2.3.2. Etude qualitative et estimation pondérale du taux d'amiante de la série C.....	174
3.2.3.2.1. Résultats.....	175
3.2.3.2.2. Commentaires.....	178
Planche 22.....	181
Planche 23.....	183
Planche 24.....	185
Planche 25.....	187
3.3. Application au contrôle particulière des liquides.....	189
4. DISCUSSION - CRITIQUE DE NOTRE TRAVAIL.....	190
Méthode.....	190
Méthodologie d'analyse.....	194
Comparaison de la microscopie optique et de la microscopie électronique à transmission.	196
Evaluation du temps de travail.....	199
BIBLIOGRAPHIE.....	202
CONCLUSIONS.....	226
RESUME.....	228
TABLE DES MATIERES.....	230

